

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V055 Aplikované vědy v inženýrství

Kritické studium sanačního využití modifikovaného Fentonova činidla

A critical study of remedial utilization of modified Fenton reagent

Dizertační práce

2012

Autor: Mgr. Pavel Hrabák

Školitel: Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

ABSTRAKT

Dizertační práce se zabývá kritickými aspekty využití peroxidu vodíku jako zdroje reaktivních forem kyslíku pro dekontaminaci zvodnělého horninového prostředí. Studována byla především modifikace Fentonova činidla s přítomností citronové kyseliny. Formou laboratorních testů byla ověřována degradabilita vybraných cílových polutantů. V laboratorním i terénním měřítku byly hledány podmínky optimální pro transport peroxidu vodíku kolektorem a studovány procesy mobilizace a imobilizace toxických kovů.

Experimentální práce byly založeny na reakčních systémech s reálnými matricemi z modelových lokalit a případně doplněny o zjednodušené systémy v případech, kdy bylo nutné soustředit pozornost na konkrétní reakční mechanismus či ověřit výsledky práce jiných autorů. Konkrétními polutanty, jejichž degradabilita byla studována, byly chlorované methany a etheny, chlorbenzen, BTEX a ropné látky.

Mezi hlavní výstupy této práce patří potvrzení degradability studovaných polutantů v modifikovaném Fentonově systému s jednou výjimkou: Tetrachlormethan se přes značné úsilí a v rozporu s opakovaně publikovanými a doposud nezpochybněnými výsledky nepodařilo v daném reakčním systému odbourat.

Během zpracování dizertační práce byly hledány klíčové fyzikálně chemické parametry pro studovanou technologii. Teplota splnila jak požadavek na technologickou významnost, tak na možnost efektivního prostorového pokrytí ovlivněné oblasti měřicími čidly. Na základě výsledků této práce je monitoring teploty doporučován pro všechny terénní aplikace peroxidu vodíku a řízení jeho ROS produktivní distribuce kolektorem.

KLÍČOVÁ SLOVA

AOP, *in-situ* chemická oxidace, peroxid vodíku, citronová kyselina, modifikovaná Fentonova reakce, degradabilita tetrachlormethanu, hydroxylový radikál, toxické kovy

ABSTRACT

This thesis deals with critical aspects of utilization of hydrogen peroxide as a source of reactive oxygen species for remediation of groundwater environments. Citric acid modified Fenton system was the main subject of study. On the lab scale, degradability of target pollutants was verified. On both laboratory and field scale, optimum condition for hydrogen peroxide aquifer transport were studied as well as toxic metals mobilization and immobilization processes.

Experiments were based on real aquifer matrix reaction systems, amended with simplified reaction systems in the cases of necessity to concentrate the attention to specific reaction mechanism or to prove of other authors work. Particular pollutants of interest, whose degradability was studied, were chlorinated methanes and ethenes, chlorobenzene, BTEX compounds and petroleum hydrocarbons.

Among main outputs of this work belongs the confirmation of degradability of studied pollutants with one exception: Carbon tetrachloride degradation mechanism was not confirmed even with vast attempts. In contradiction to repeatedly published and until now undisputed results, carbon tetrachloride was not degraded in a given reaction system.

During the elaboration of this thesis physical chemical parameters were tested as key technology indicators. Temperature data were found to be both effectively acquirable and technologically important for detailed monitoring. Based on results of this work, temperature monitoring is strongly recommended for hydrogen peroxide application and its ROS productive distribution management.

KEY WORDS

AOP, *in-situ* chemical oxidation, hydrogen peroxide, citric acid, modified Fenton reagent, carbon tetrachloride degradability, hydroxyl radical, toxic metals

PROHLÁŠENÍ:

Byl jsem seznámen s tím, že na mou dizertační práci se plně vztahuje Zákon č. 121/2000 Sb., zákon o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé dizertační práce pro vnitřní potřeby TUL.

Užiji-li dizertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Doktorskou dizertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedených zdrojů a na základě konzultace se školitelem dizertační práce a ostatními odborníky v oboru.

PODĚKOVÁNÍ:

Poděkování za podporu při zpracování tématu radikálových oxidací patří především mému školiteli, doc. Dr. Ing. Miroslavu Černíkovi, CSc a kolegům tvořícím analytický a výzkumný kolektiv Laboratoře chemických sanačních procesů při TUL.

Extra poděkování za neutuchající provokace k načítání odborné literatury a za pomoc s některými analytickými postupy věnuji Ing. Evě Kakosové a bc. Radce Novotné.

RNDr. Petru Kvapilovi a dalším řešitelům sanačních prací ze společnosti Aquatest přísluší poděkování za vstřícnost při realizaci terénních zkoušek a ochotu k četným konzultacím laboratorních i terénních dat.

Velkým přínosem pro zpracované téma byla stáž na univerzitě Duisburg-Essen, realizovaná z prostředků programu Erasmus. Poděkování za konzultace související s tématem pokročilých oxidačních procesů patří výzkumníkům z oddělení instrumentální analytické chemie Prof. Clemmensi von Sonntagovi, Prof. Torstenu Schmidtovi a M.Sc. Holgeru Lutzemu.

Díky za trpělivost a podporu, bez níž by se zpracování dizertační práce v žádném případě neobešlo, směřuji ke své rodině.

OBSAH:

1.	Úvod.....	11
2.	In situ chemická oxidace.....	13
2.1	Staré ekologické zátěže.....	13
2.2	Metody sanace horninového prostředí.....	15
2.3	Principy in situ chemické oxidace.....	17
2.3.1	Peroxodisíran sodný.....	22
2.3.2	Ozon.....	25
2.3.3	Železan draselný.....	26
2.3.4	Peroxid vodíku.....	28
2.3.4.1	ROS.....	34
2.3.4.2	Hydroxylový radikál (OH^\bullet).....	36
2.3.4.3	Superoxidový radikál anion (superoxid, $\text{O}_2^{\bullet-}$) a perhydroxyl HO_2^\bullet	39
2.3.4.4	Ostatní radikálové formy kyslíku, propagační a terminační reakce.....	40
2.3.4.5	Kyslík.....	41
2.3.4.6	Optimalizace tvorby reaktivních částic.....	41
2.3.4.7	Reaktivita ROS s organickými látkami a efektivita odbourávání cílových polutantů 44	
2.3.4.8	Místně specifická omezení pro použití CHP a shrnutí rizik.....	46
3.	Praktická část.....	48
3.1	Metodika.....	49
3.1.1	Metodika testů.....	49
3.1.2	Analytika.....	52
3.1.2.1	Analytika kovů.....	52
3.1.2.2	Analytika aniontů.....	52
3.1.2.3	Analytika H_2O_2	52
3.1.2.4	Analytika organických látek.....	53
3.1.2.5	Měření fyzikálně chemických parametrů.....	53
3.2	Modelové lokality.....	53
3.2.1	Základní charakteristika.....	53
3.2.1.1	Farmak Olomouc.....	54
3.2.1.2	Spolchemie Ústí nad Labem.....	56
3.2.1.3	Slovnaft Košice.....	59
3.2.2	Charakteristika zemin (pro laboratorní testy).....	61
3.3	Odbourávání cílových polutantů a tvorba meziproductů.....	65
3.3.1	Farmak Olomouc – odbouratelnost rozpuštěných cílových polutantů.....	70
3.3.2	Spolchemie Ústí nad Labem.....	72
3.3.2.1	Stripování cílových polutantů a tvorba organických meziproductů.....	73
3.3.2.2	Degradabilita CCl_4 v CHP systému.....	75
3.3.2.3	Spolchemie Ústí nad Labem - terénní test.....	80
3.3.3	Slovnaft Košice.....	83
3.3.3.1	Laboratorní test.....	83
3.3.4	Odbourávání NAPL cílových látek.....	87
3.3.4.1	Farmak Olomouc.....	88
3.3.4.2	Slovnaft Košice.....	88
3.3.5	Dílčí shrnutí – odbourávání cílových polutantů.....	89
3.4	Stabilizace peroxidu vodíku.....	90
3.4.1	Základní vlastnosti citronové kyseliny a jejích Fe komplexů.....	90
3.4.2	Stabilita H_2O_2 – vliv teploty, obsahu Fe a dávky CA.....	92

3.4.3	Stabilizace H_2O_2 – pilotní testy	98
3.4.4	Dílčí shrnutí	100
3.5	Mobilizace TK	100
3.5.1	Farmak Olomouc	101
3.5.2	Spolchemie Ústí nad Labem	103
3.5.3	Slovnaft Košice	104
3.5.4	Dílčí shrnutí – mobilizace TK	105
4.	Shrnutí a závěr	107

Seznam tabulek:

Tabulka 1:	Porovnání standardních redoxních potenciálů oxidačních činidel	20
Tabulka 2:	Klasifikace vod vzhledem k nasycení kyslíkem	31
Tabulka 3:	Základní charakteristiky modelových lokalit	61
Tabulka 4:	Zeminy - obsah mobilizovatelných toxických kovů a Fe	61
Tabulka 5:	Zeminy - obsah organických polutantů	62
Tabulka 6:	Struktura, c_{OH} a Henryho konstanta cílových polutantů	66
Tabulka 7:	Farmak Olomouc – odbouratelnost cílových polutantů	70
Tabulka 8:	Vývoj koncentrací TOL v reaktorech	74
Tabulka 9:	Složení reakčních roztoků a suspenzí – degradabilita CCl_4	76
Tabulka 10:	Laboratorní testy Slovnaft Košice - dávkování a koncentrace NEL	84
Tabulka 11:	$t_{1/2}$ v závislosti na obsahu $Fe_{celk.}$, CA a teplotě – Spolchemie Ústí nad Labem	95
Tabulka 12:	$t_{1/2}$ v závislosti na obsahu $Fe_{celk.}$, CA a teplotě – ostatní lokality	96
Tabulka 13:	Spolchemie Ústí nad Labem – koncentrace TK během pilotního testu	103
Tabulka 14:	Slovnaft Košice – koncentrace TK během pilotního testu	104

Seznam grafů:

Graf 1:	Využití sanačních technologií ve vybraných zemích EU (www.eea.eu)	14
Graf 2:	Počty sanačních projektů s využitím jednotlivých oxidačních činidel při ISCO	21
Graf 3:	Počty studií se zaměřením na jednotlivé oxidanty	22
Graf 4:	Procentuální úbytek železanu po 10 min. při výchozí koncentraci 0,25 mM (převzato z Graham et al. 2004)	27
Graf 5:	Zrnitostní složení zemin z lokality Farmak Olomouc	62
Graf 6:	Zrnitostní složení zemin z lokality Spolchemie Ústí nad Labem	63
Graf 7:	Zrnitostní složení zeminy z lokality Slovnaft Košice	63
Graf 8:	Vývoj koncentrací TOL – laboratorní test se zeminou 1	71
Grafy 9 - 15:	Výsledky detailního testu degradability CCl_4	79
Graf 16:	Srovnání účinnosti odbourávání NEL	85
Graf 17:	Účinnost odbourávání NEL - opakované dávkování H_2O_2	86
Graf 18:	Účinnost odbourávání NEL – efekt dávky CA/CD při 1600 mM H_2O_2	86
Graf 19:	Vývoj koncentrací H_2O_2 při různých teplotách (Spolchemie Ústí nad Labem)	93
Graf 20:	Výpočet $t_{1/2}(H_2O_2)$ nestabilizovaného – Spolchemie Ústí nad Labem	94
Graf 21:	Závislost $t_{1/2}(H_2O_2)$ na teplotě – Spolchemie Ústí nad Labem	94
Graf 22:	Vliv přísadů CA na vývoj koncentrací H_2O_2 – Úžín	95
Graf 23:	Vliv teploty a stabilizace 0,35 g.l ⁻¹ CA na vývoj koncentrací 1 % H_2O_2 – Úžín	96
Graf 24:	Spotřeba H_2O_2 měřená přes objem produkovaného O_2 – Permon Křivoklát	97
Graf 25:	Vývoj teploty v průběhu pilotních testů – Farmak Olomouc	98
Graf 26:	Vývoj teplot během pilotní aplikace ve Spolchemii Ústí nad Labem	99
Graf 27:	Vývoj teplot během pilotní aplikace ve Slovnaftu Košice	99

Graf 28: Pilotní test Farmak Olomouc – koncentrace TK (bez Zn a vrtu SM - 18)	101
Graf 29: Pilotní test Farmak Olomouc – koncentrace TK (včetně Zn, bez SM – 18).....	101
Graf 30: Pilotní test Farmak Olomouc – koncentrace TK včetně Zn a vrtu SM - 18	103

Seznam obrázků:

Obr. 1: Injektážní pole pro aplikaci činidel in situ	17
Obr. 2: Názvosloví ROS se schématem $1e^-$ redukčních kroků mezi kyslíkema vodou	32
Obr. 3: Iniciační krok klasické Fentonovy reakce vede k přímé tvorbě OH^\cdot	36
Obr. 4: Iniciační krok modifikované Fentonovy reakce	40
Obr. 5: Ukázky používaných reaktorů	51
Obr. 6: Schéma a foto prostoru pilotní aplikace CHP na lokalitě Farmak Olomouc	56
Obr. 7: Schéma a foto z prostoru pilotní aplikace CHP ve Spolchemii Ústí nad Labem	58
Obr. 8: Schéma a foto pilotní aplikace CHP na lokalitě Slovnaft Košice.....	60
Obr. 9: Vrtné jádro RW5-64	81
Obr. 10: Výstup freonových aerosolů z aplikačního vrtu	81
Obr. 11: Výstup z karotáže aplikačního vrtu RW5-2.....	82
Obr. 12: Výnos DNAPL airliftem (vlevo) a pohled do stripovaného vrtu (vpravo).....	83
Obr. 13: Transformace LNAPL na DNAPL při aplikaci nízkých dávek H_2O_2	88
Obr. 14: Tvorba pěny z NAPL ropných látek	89

Přílohy:

Příloha 1	Širší okolí aplikace CHP – Farmak Olomouc.....	110
Příloha 2	Širší okolí aplikace CHP – Spolchemie Ústí nad Labem.....	111
Příloha 3	Širší okolí aplikace CHP – Slovnaft Košice.....	112

Seznam publikací v průběhu studia.....	113
---	------------

Seznam literatury.....	114
-------------------------------	------------

Seznam zkratk:

MŽP ČR	Ministerstvo životního prostředí
SEKM	systém evidence kontaminovaných míst
OSEZ	odstraňování starých ekologických zátěží
ČIŽP	Česká inspekce životního prostředí
NAPL	z angl. „non aqueous phase liquid“ - nevodná fáze kontaminujících látek
DNAPL	z angl. „dense non aqueous phase liquid“ - nevodná fáze kontaminujících látek těžších než voda
LNAPL	z angl. „light non aqueous phase liquid“ - nevodná fáze kontaminujících látek lehčích než voda
CIU	chlorované uhlovodíky
CIE	chlorované etheny
CIM	chlorované methany
TCE	trichlorethen
PCE	perchlorethen (tetrachlorethen)
TOL	těkavé organické látky
NZVI	z angl. „nano zerovalent iron“ – nanočástice nulmocného železa
BTEX	benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny – skupina monoaromatických uhlovodíků
MTBE	methyl tercbutyl ether
ISCO	in situ chemická oxidace
ISCR	in situ chemická redukce
m p.t.	metrů pod terénem
hl. p. v.	hladina podzemní vod
ORC	z angl. „oxygen releasing compound“ - kyslík uvolňující látka
RK	referenční koncentrace
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
ÚCHR	úplný chemický rozbor
TK	toxické kovy
ROS	z angl. „reactive oxygen species“ – reaktivní kyslíkové částice
FLR	z angl. „Fenton like reactions“ – reakce Fentonova typu
MFR	z ang. „modified Fenton reactions“ – modifikované Fentonovy reakce
CHP	z angl. „catalysed H ₂ O ₂ propagations“, katalytický rozklad H ₂ O ₂
EDTA	ethylendiamintetraoctová kyselina
DTPA	diethylentriaminpentaoctová kyselina
AP	aktivovaný peroxodisíran
TOC	z ang. „total organic carbon“ - celkový organický uhlík
NOM	z ang. „natural organic matter“ – půdní organická hmota
PAU	polyaromatické uhlovodíky
ESR	elektronová spinová rezonance
GOE	z angl. „great oxidation event“
CA, CD	kyselina citronová, citronan draselný
ICP-OES	optický emisní spektrometr s induktivně vázanou plazmou
GC/MS	plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí
NIST	National institute of standards and technology
LC/MS	kapalinová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí
ESI-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací elektrosprejem
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
IC	iontová chromatografie
CHOPAV	chráněná oblast přirozené akumulace podzemních vod
CFC 11	trichlofluormethan
CFC 112	tetrachlordifluorethan
CFC 113	trichlortrifluorethan
Cu-PDTC	pyridin 2,6 bis(thiokarboxylan) měďnatý

1. Úvod

Téma této práce se nachází v průsečíku dvou vědních oborů. První z nich je součástí chemie vody nebo detailněji technologie nakládání s vodami („water treatment“) a nese název „pokročilé oxidační procesy“ („advanced oxidation processes - AOP). Druhý vědní obor – kontaminační hydrogeologie, resp. technologie in situ chemické oxidace (ISCO) je součástí věd geologických.

Termín „in situ chemická oxidace“ může dobře posloužit k vymezení toho, o čem tato dizertační práce není. Historicky totiž vznikl jako označení pro sanace s využitím manganistanu draselného, který uspěl jako oxidační činidlo pro odstraňování kontaminace chlorovanými etheny. V současnosti je termín ISCO běžně používán i pro ostatní oxidační činidla aplikovaná do horninového prostředí (peroxid vodíku, peroxodisíran sodný, ozon a další). Procesy nastávající po zásahu peroxidu vodíku do horninového prostředí ale vybočují z rámce zavedeného pojmosloví. Nejsou ani čistě „in situ“ (produkce velkých objemů kyslíku vede k zařazování „ex situ“ ventingových jednotek a filtrů s aktivním uhlím), ani výhradně oxidační - přechodné kovy katalyzují rozklad peroxidu vodíku způsobem, při němž se tvoří i redukující specíe kyslíku, které za určitých podmínek mohou být převažujícím typem reaktivních částic. Základní odlišností aplikace peroxidu vodíku od manganistanu draselného je mechanismus reakcí vedoucích k rozkladu či mineralizaci cílových organických látek. Zatímco tranzitní kovy jako je mangan disponují velkým rozsahem valenčních stavů a mohou tedy snadno akceptovat celý elektronový pár tvořící kovalentní vazbu, specifika chemie kyslíku vedou k relativně četným jednoelektronovým přechodům, jejichž důsledkem je řetězení radikálových reakcí. Pro tyto složité reakční systémy je navíc typická cyklicita – část reaktantů je v paralelně probíhajících reakcích obnovována a to se týká i reaktantu spouštějícího celý systém (v našem případě peroxid vodíku).

Reaktivní formy kyslíku (ROS – „reactive oxygen species“) jsou společným jmenovatelem této dizertační práce a AOP. Mimo prostředí kolektoru – typicky v reaktoru pro čištění průmyslových odpadních vod – lze uplatnit celou řadu fyzikálních i chemických faktorů vedoucích k produkci ROS z různých zdrojů kyslíku. Za vysokého tlaku a teploty je provozována „katalytická oxidace vzduchem za mokra“ (zdrojem ROS je molekulární kyslík); široké uplatnění zejména v úpravárenství nalézají postupy založené na ozonizaci (zdrojem ROS je ozón, který někdy bývá sám řazen mezi ROS); intenzivní rozvoj probíhá u technologií využívajících heterokatalytickou a UV aktivaci, kdy je zdrojem ROS peroxid vodíku. Ze širokého spektra AOP jsou předmětem zájmu této práce právě ty z nich, které jsou spojené s aplikací peroxidu vodíku. A ze širokého spektra aplikací peroxidu vodíku jen ty jsou

předmětem zájmu, které k optimalizované produkci reaktivních forem kyslíku nepoužívají komplikované podpůrné mechanismy typu UV nebo gama záření, přítomnost ozonu, plasmového výboje, elektrického proudu, ultrazvuku apod. I když přínos teoretických studií založených na pulzní radiolýze vody je pro pochopení základních reakčních mechanismů ROS nedocenitelný, o jejich uplatnění v AOP praxi lze z důvodů protiradiační bezpečnosti sotva uvažovat. Řada AOP aplikací také jednotlivé aktivační mechanismy kombinuje, např. UV z výkonných lamp bývá kombinováno s ozonizací nebo je v podobě přirozené složky slunečního záření v oblastech s intenzivnějším slunečním svitem využíváno pro tzv. foto – Fentonovy reakce. Ze své podstaty mohou být UV aktivace a další výše zmíněné aktivační mechanismy jen stěží aplikovány in situ pod zemským povrchem. Po vyloučení těchto procesů zdánlivě zůstává pouze klasická Fentonova reakce, tedy rozklad peroxidu vodíku homogenně katalyzovaný Fe^{2+} v kyselém prostředí. V posledním desetiletí však výzkum modifikací základního Fentonova uspořádání ať už do neutrálních pH podmínek nebo směrem k dalším typům homogenních i heterogenních katalyzátorů či naopak stabilizátorů roztoků peroxidu vodíku zažívá výrazný rozmach a tato práce má snahu přispět k hlubšímu pochopení právě těchto modifikací a jejich reakčních mechanismů.

Při přechodu z laboratoře do terénu (z reaktoru ke 3D transportu) získávají AOP na komplexitě na chemické i fyzikální úrovni. Vedle základních fyzikálně chemických parametrů vodných roztoků mají zásadní význam také další materiálové charakteristiky, jako jsou velikost minerálních povrchů a jejich krystalinita, velikost částic a porozita, biologické složky prostředí kolektoru a prostorová heterogenita všech parametrů.

Optimální účinnosti v produkci ROS z peroxidu vodíku lze dosáhnout za předpokladu jemného vyladění reakčních podmínek, jako se tomu děje v případě reaktorů používaných při AOP úpravě odpadních vod. Při in-situ aplikacích je vzhledem k heterogenitě kolektoru tento ideální stav nedosažitelný a větší či menší část peroxidu vodíku se spotřebovává ROS-neproduktivně. Cílem této práce je nicméně pokusit se o shrnutí teoretických informací o možných postupech, jak regulovat ROS-neproduktivní podíl spotřeby peroxidu exotermické povahy a vybrané postupy experimentálně ověřit. Současně se tato práce věnuje ověření konkrétních reakčních mechanismů a na problematice modelových lokalit ukazuje běžně se vyskytující komplikace nastávající při použití peroxidu vodíku jako zdroje pro in situ produkci ROS. Prezentovány jsou chemicko-analytické postupy a praktické výsledky testování kolektorových matric v laboratoři i výsledky terénních pilotních testů. Zaměření práce má význam v tom, že aplikace peroxidu vodíku získala v posledních letech na popularitě coby remediační technologie. Bez detailního porozumění však může být tento

citlivý sanační instrument pouhým plýtváním, v horším případě – při absenci managementu rizik, která tato technologie přináší – dokonce vážnou hrozbou.

Práce je strukturována následujícím způsobem: Kapitoly 2.1. a 2.2. podávají přehled o metodě in situ chemické oxidace a širším rámci sanačních technologií, do něhož je zasazena. Kapitola 2.3. nastiňuje základy chemismu činidel používaných jako zdroje reaktivních radikálů in-situ. Podkapitola 2.3.4. detailně popisuje využití peroxidu vodíku, včetně nutné odbočky k teoretickým základům studovaných dějů – detailně pojednává o relevantních aspektech chemie kyslíku a železa se zaměřením na jejich speciaci a zonalitu v podzemních vodách. Navazující kapitola 3.1. je již součástí praktické části dizertační práce a obsahuje přehled metodických a chemicko-analytických postupů využitých při jejím zpracování. Kapitola 3.2. přináší základní údaje o modelových kontaminovaných lokalitách. Následující kapitoly se pak věnují třem základním tématům práce – rychlosti odbourávání cílových polutantů (kap. 3.3.), stabilizaci peroxidu vodíku (kap. 3.4.) a mobilizaci toxických kovů jako negativnímu doprovodnému jevu použití ISCO (kap. 3.5.).

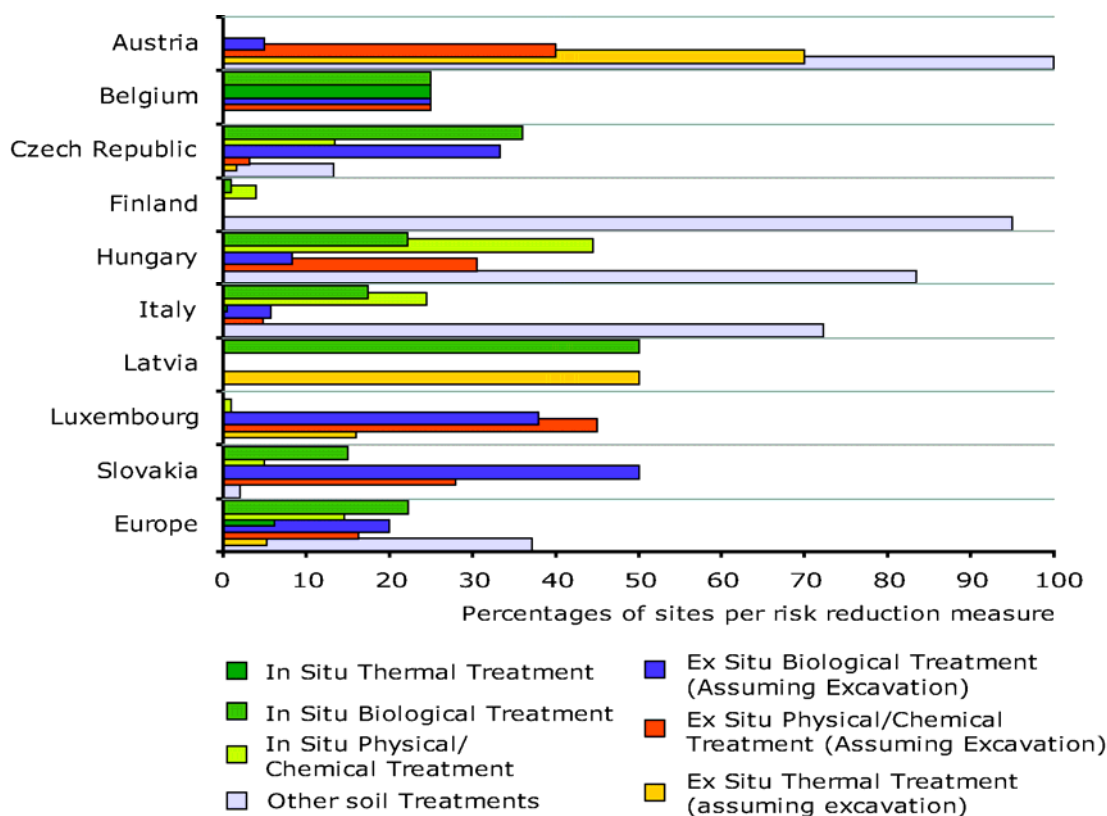
2. In situ chemická oxidace

2.1 Staré ekologické zátěže

Odstraňování starých ekologických zátěží (OSEZ), které překračují akceptovatelnou míru rizika, je přetrvávající celospolečensky uznávanou prioritou. To se odráží i v institucionálním a legislativním zajištění tohoto procesu. OSEZ spadá do gesce MŽP (www.mzp.cz/cz/stare_ekologicke_zateze, ČR 2012), které poskytuje autorizaci odborně způsobilým osobám, tvoří metodické pokyny pro jednotlivé úkony spadající pod OSEZ a organizuje celostátní projekty jako např. EU podpořenou „Národní inventarizaci kontaminovaných míst“ – NIKM. Jejím výsledkem je veřejně přístupná databáze „Systém evidence kontaminovaných míst“ (SEKM) na adrese www.sekm.cz. Institucionálně se na odstraňování starých ekologických zátěží podílejí také krajské inspektoráty ČIŽP, vodoprávní úřady (součásti krajských úřadů) a zhotovitelé sanačních prací – společnosti s personálním obsazením odborně způsobilým pro sanační práce. Obvykle obsahuje proces odstranění staré ekologické zátěže následující kroky: Hydrogeologický průzkum lokality s vymapováním kontaminace, zpracování analýzy rizik, která podle míry rizika definuje cíle sanačních prací (sanační limity), dále výběr zhotovitele, vlastní sanační práce a postsanační monitoring.

Na úrovni Evropské unie je problematika sanací vyhodnocována Evropskou agenturou pro životní prostředí (zdroj grafu 1, www.eea.eu). Informačně bohaté metodické materiály jsou dostupné také ze stránek US EPA (www.epa.gov).

Graf 1: Využití sanačních technologií ve vybraných zemích EU (www.eea.eu)



Hledání fungujících a ekonomicky výhodných sanačních postupů a technologií pro dekontaminaci zvodněného horninového prostředí věnují pozornost jak vykonavatelé sanačních prací, tak i výzkumné instituce a příslušné orgány státní správy.

Největší zájem je o inovace ve skupině in situ technologií, tedy sanačních metod aplikovatelných bez nutnosti transportu kontaminovaných složek kolektoru (podzemní vody, zeminy, půdního vzduchu) nad povrch terénu a následné separace cílových polutantů v navazujících technologických jednotkách. Mezi in situ technologie patří velká skupina „biotechnologických“ sanačních metod, které k transformaci kontaminace využívají mikroorganismy. Jelikož řadu běžně se vyskytujících polutantů je možno označit jako „biovzdorující“, probíhá výzkum rovněž na poli razantnějších in situ chemických technologií.

Mezi ně patří rovněž ústřední téma zpracovávané disertační práce – in situ aplikace peroxidu vodíku.

2.2 Metody sanace horninového prostředí

V případě organické kontaminace podzemních vod a horninového prostředí spočívaly příčiny vzniku ekologické zátěže nejčastěji v netěsných kanalizačních systémech, provozních haváriích a technologické nekázni zaměstnanců. Typickými lokalitami s tímto typem staré ekologické zátěže jsou průmyslové areály s chemickou, petrochemickou, strojírenskou nebo farmaceutickou výrobou a bývalé armádní základny a sklady pohonných hmot.

Vhodnost použití jednotlivých sanačních metod pro konkrétní kontaminovanou lokalitu je dána několika faktory. Zásadní jsou hydrogeologické charakteristiky kolektoru (minerální složení, homogenita, mocnost, hloubka uložení pod terénem, propustnost, stávající využití), forma organické kontaminace (rozpuštěná/sorbovaná/ve fázi - NAPL) a její prostorová distribuce, kvalitativní složení kontaminace, způsob využití pozemků resp. jejich zastavěnost a uložení podzemních inženýrských sítí. Nejčastější příčinou nízké efektivity klasických sanačních metod je vysoká sorpční kapacita zeminy kolektoru pro danou kontaminaci. V kombinaci s omezenou propustností kolektoru vyúsťuje tento faktor ve velice dlouhou dobu, po kterou je nutné klasické sanační metody (čerpání, promývání, venting, airsparging) aplikovat. Sanace např. metodou čerpání a promývání pak může probíhat celá desetiletí, než je dosaženo požadovaných sanačních cílů. Proto jsou klasické sanační metody různě modifikovány. Příkladem může být přidávání tenzidů do promývací zasakované vody nebo využití tzv. propařování. Tyto modifikace však nemění základní princip klasických sanačních metod, totiž látkový přenos kontaminace z prostoru kolektoru podzemních vod na povrch, přičemž médiem pro tento přenos je voda (metoda čerpání a promývání vodou) nebo půdní vzduch (metoda venting). V dalších segmentech sanační technologie musejí být kontaminující látky separovány z transportních médií a likvidovány buď na zabezpečených skládkách odpadů nebo spalováním, což výrazně navyšuje cenu sanačního zásahu. Proto je v současnosti velká pozornost věnována skupině inovativních sanačních technologií účinkujících na kontaminaci tzv. in situ – na místě. V okrajových částech kontaminačních mraků jsou úspěšně nasazovány in situ biologické metody, které využívají schopnosti některých rodů mikroorganismů adaptovat svůj metabolismus a využívat kontaminaci jako energetický substrát pro svůj růst. Biologické metody však nejsou použitelné v ohniscích kontaminačních mraků, kde toxicita kontaminace prakticky vylučuje prosperitu mikrobiálních kolonií. Fungující alternativu ke klasickým sanačním metodám představují v ohniscích

kontaminačních mraků metody in situ chemické oxidace a in situ redukce. Obě metody spočívají v infiltraci činidel, které při kontaktu s molekulou kontaminující látky vedou k její chemické oxidaci resp. redukci za vzniku méně toxických či netoxických produktů. U reduktivních technologií existuje i varianta tzv. mikrobiální redukce, při níž k odbourávání cílových polutantů dochází po aplikaci organických substrátů sloužících jako zdroj energie pro růst anaerobních mikroorganismů. Teprve metabolickou aktivitou anaerobních mikroorganismů je následně dosaženo redoxních podmínek vedoucích k odbourávání chlorovaných uhlovodíků, na které je tato metoda používána především. Oproti klasickým sanačním metodám tak zcela odpadá veškerá technologie související s čerpáním médií, separací kontaminujících látek a jejich likvidací. Na druhou stranu vyžadují tyto sanační metody důkladnější monitoring sanovaného kolektoru, náročnější je také řízení sanačních prací ve vazbě na výsledky monitoringu. Konkrétní volba mezi oxidací a redukcí závisí na výsledcích srovnávacích laboratorních testů – rychlosti rozkladu cílových polutantů, celkové spotřebě a kinetice spotřeby oxidačních, resp. redukčních činidel, přičemž roli hraje i cenová dostupnost činidel. Vzhledem k délce sanace pomocí in situ chemické oxidace - řádově měsíce – vychází tato sanační metoda ze srovnání s metodami klasickými lépe nejen fakticky (dosažením sanačních cílů), ale i ekonomicky.

Nejjistější metodou sanace kontaminovaného kolektoru je jeho odtěžba a zpětné zavezení inertním materiálem. Tato metoda je ekonomicky výhodná zejména u mělce uložených kolektorů v sedimentárních horninách a pouze tam, kde odtěžbě nebrání podzemní inženýrské sítě.

Mezi sanační metody bývá obvykle řazen i kontejnment. Sanační zásah touto metodou spočívá ve vytvoření nepropustné hydrogeologické bariéry zabráňující další migraci kontaminace, jinak je kontaminovaná lokalita ponechána bez dalších zásahů. Pokud je do hydrogeologické bariéry zakomponován prvek umožňující regulovaný odtok kontaminovaných podzemních vod přes reaktivní náplň, na níž dojde k jejich vyčištění, hovoříme o propustných reaktivních bariérách.

V případech lokalit, kde modely šíření kontaminace potvrzují přijatelně nízké riziko ohrožení lidského zdraví nebo ekosystémů, může být aplikován přístup monitorované atenuace. Při ní probíhá pouze monitoring kontaminačního mraku, který prokazuje dostatečný efekt procesů přirozeného úbytku kontaminace ředěním, sorpcí a biodegradací.

Více informací o používaných sanačních metodách lze nalézt v publikacích Matějů V. a kol. 2006 a Černík M. a kol. 2010.

Obr. 1: Injektážní pole pro aplikaci činidel in situ



2.3 Principy in situ chemické oxidace

Při zpracování této kapitoly byly použity především materiály „Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in situ“ (MŽP ČR 2010), „In situ chemical oxidation for groundwater remediation“ (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011) a „In situ chemical oxidation“ (Huling a Pivetz 2006).

Metoda in situ chemické oxidace je v zásadě použitelná pro sanaci znečištění jakýmkoliv kontaminantem, jehož oxidací vznikají netoxické nebo méně toxické produkty. Nejčastěji jsou:

- cílovými polutanty:
 - ropné uhlovodíky a jejich deriváty, aromatické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky, polyaromatické uhlovodíky, pesticidy
- a konečnými produkty probíhajících reakcí:
 - v přírodě se běžně vyskytující látky jako oxid uhličitý, voda, oxidy železa a manganu, uhličitany, sírany.

Koncovými produkty radikálové oxidace organických látek mohou být také produkty hydroxylace jako jsou karboxylové kyseliny, aldehydy nebo ketony. I když se většinou jedná o látky s řádově nižší toxicitou (než výchozí znečištění) a látky snadno biodegradabilní, je namístě věnovat problematice potenciální tvorby meziproduktů pozornost již v etapě

laboratorních testů. Jak dokládá praktická část dizertační práce, ne vždy lze spoléhat na informace z odborné literatury. Platnost reakčních mechanismů by v případě testů oxidačních činidel jako zdroje informací pro sanační zákrok měla být potvrzena nejen úbytkem cílových polutantů, ale i stechiometricky odpovídajícím nárůstem koncentrací produktů. Stejně tak je na místě testování vlivu oxidace na anorganické složky kolektoru, které určují rychlost spotřeby aplikovaných oxidačních činidel. Mikrobiální osídlení kolektoru je při aplikacích ISCO většinou kompletně zlikvidováno, po rozkladu oxidantu však v kolektoru panují ideální podmínky (dostatek O_2) pro jeho rekolonizaci autochtonními bakteriálními druhy schopnými dočistit zbývající znečištění.

Nezbytným předpokladem pro kvalifikaci oxidačního činidla k sanačnímu využití je vedle jeho cenové dostupnosti také to, aby produktem jeho vlastní redukce nebyly stabilní toxické látky. Z tohoto důvodu nelze například sanačně využívat dichromany nebo sloučeniny chloru používané k desinfekci bazénových a pitných vod. Největší sanační uplatnění v místním i celosvětovém měřítku našel zatím manganistan draselný. Dostatečně rychle reaguje především s chlorovanými etheny, fenoly a některými polyaromatickými uhlovodíky. Principy jeho účinků na cílovou kontaminaci jsou relativně dobře známy a nekomplikované, v této dizertační práci mu není věnováno více prostoru.

Pro odstranění ostatních polutantů je většinou zapotřebí uplatnit jiná oxidační činidla, vyznačující se i odlišným mechanismem oxidačních reakcí. Jde o tzv. radikálový mechanismus, při němž s cílovým polutantem reagují reaktivní radikálové částice generované z výchozích oxidačních činidel. Jde především o peroxid vodíku a peroxodisírany. Zatímco peroxid vodíku představuje ústřední téma dizertační práce, peroxodisírany tvoří druhou skupinu potenciálně využitelných zdrojů radikálových specií a jsou zmíněny pouze rámcově v podkapitole 2.3.1.

Třetím zdrojem ROS a současně silným oxidačním činidlem, s jehož využitím bylo v zahraničí sanováno relativně velké množství lokalit, je ozon. V industriálních areálech není ozon příliš vyhledávanou variantou ISCO vzhledem ke své toxicitě a potenciálně snadnému rozšíření půdním vzduchem mimo oblast aplikace. Ozonu je věnována podkapitola 2.3.2. Existují další environmentálně přijatelná oxidační činidla s potenciálem využití pro in situ aplikaci, ale rozvoji jejich využívání brání jednak bezkonkurenčně nízká cena peroxidu vodíku, jednak jejich vlastnosti komplikující možné využití (především omezená rozpustnost a vysoká reaktivita). Jako příklady možno uvést železany (podkapitola 2.3.3.), železičnany, peroxohydráty různých solí nebo peroxidy vápníku či hořčíku. Poslední dvě zmíněná činidla

již spadají spíše do aplikací ORC, sloužících k dlouhodobé podpoře aerobních bioremediačních procesů.

Při plánování sanačního zásahu pomocí ISCO je klíčovým parametrem předpokládaná spotřeba oxidačního činidla nutná k dosažení cílových koncentrací kontaminujících látek. Aplikované činidlo se spotřebovává nejen na oxidaci cílové kontaminace, ale také (a to z větší části) reaguje s dalšími oxidovatelnými látkami přítomnými v kolektoru. Celkovou výši spotřeby oxidačního činidla a její kinetiku stejně jako celkovou míru destrukce cílových polutantů a její kinetiku a případně též kinetiku tvorby produktů, je vhodné stanovit laboratorně (screeningové testy). Nepříznivé výsledky laboratorních testů mohou již při počátečních úvahách o aplikaci ISCO na lokalitě tuto metodu vyloučit.

V případě příznivě nízké spotřeby činidla, absenci dalších rizikových aspektů jeho použití (jako je např. mobilizace a zvýšení toxicity chromu při jeho výskytu na lokalitě) a dostatečné účinnosti rozkladu cílových polutantů je možné přistoupit k přípravě pilotního testu na lokalitě. Pilotní test představuje druhou a velice důležitou přípravnou etapu v procesu ISCO. V rámci pilotního testu je připraveno zkušební injektážní pole s aplikačním a několika pozorovacími vrty. Hydraulické poměry v injektážním poli prokazují čerpací, nálevová a stopovací zkouška.

Stěžejní úlohu hraje v pilotním měřítku monitorovací systém, který umožňuje sběr dat z měření fyzikálně chemických parametrů podzemní vody (teplota, pH, Eh, rozpuštěný O₂, vodivost) v injektážním poli. Současně s měřením těchto parametrů probíhají odběry vzorků pro stanovení koncentrací cílových polutantů a produktů jejich degradace v podzemní vodě a půdním vzduchu. Dalšími součástmi monitoringu jsou přenosná aparatura pro stanovení koncentrací oxidačního činidla přímo na lokalitě a také odběr vzorků pro stanovení koncentrací těžkých kovů. Oxidace toxických kovů je většinou doprovázena jak zvýšením jejich toxicity, tak i mobility. Proto musí monitoring jejich koncentrací potvrdit omezený plošný rozsah jejich mobilizace. Přítomnost antropogenní zátěže toxickými kovy představuje kontraindikaci pro sanační využití ISCO na dané lokalitě. Automatizace monitorovacího systému výrazně usnadňuje adekvátní úpravy injektovaných činidel ve vazbě na měřené hodnoty.

Vzhledem k tomu, že v ČR oxidační činidla spadají do kategorie tzv. „závadných látek“ z hlediska vypouštění do podzemní vody, je nutné před realizací pilotního testu naplnit všechny legislativní požadavky (zpracování projektové dokumentace včetně provozního řádu a havarijního plánu, získání výjimky vodoprávního úřadu k aplikaci závadné látky a souhlasu téhož s realizací testu). Pilotní test přináší komplexní informaci o vhodnosti použitých

materiálů a technologií (příprava a distribuce roztoků, monitoring, řízení). Jeho výsledky umožňují kvalifikované rozhodnutí o proveditelnosti provozní (angl. „full scale“) sanace in situ chemickou oxidací a odpovídajících úpravách pilotního designu technologie.

Provozní sanační zásah využívající technologii ISCO může být podle místních hydrogeologických podmínek realizován injektáží do vystrojených vrtů, do nevystrojených sond (tzv. přímé vtlačení - „direct push“), do zasakovacích drénů nebo málo obvyklou technologií mísení zemin („soil mixing“). Obvykle se injektáž provádí v několika kolech, jejichž efekt je průběžně vyhodnocován. Jako u ostatních metod je dosažení cílových parametrů sanace sledováno v etapě postsanačního monitoringu.

Metodu ISCO je možné a nezřídka také žádoucí kombinovat s dalšími sanačními metodami. Např. masivní kontaminaci ve formě nevodné fáze (angl. NAPL „pool“) je vždy ekonomicky výhodnější odstranit sanačním čerpáním před aplikací ISCO.

Aplikací metody ISCO lze ošetřit i nenasaturovanou zónu, oxidační reakce používaných činidel však ze své povahy vyžadují vodné prostředí – při sanaci nenasaturované zóny tedy musí tato být dočasně zavodněna.

Tabulka 1: Porovnání standardních redoxních potenciálů oxidačních činidel

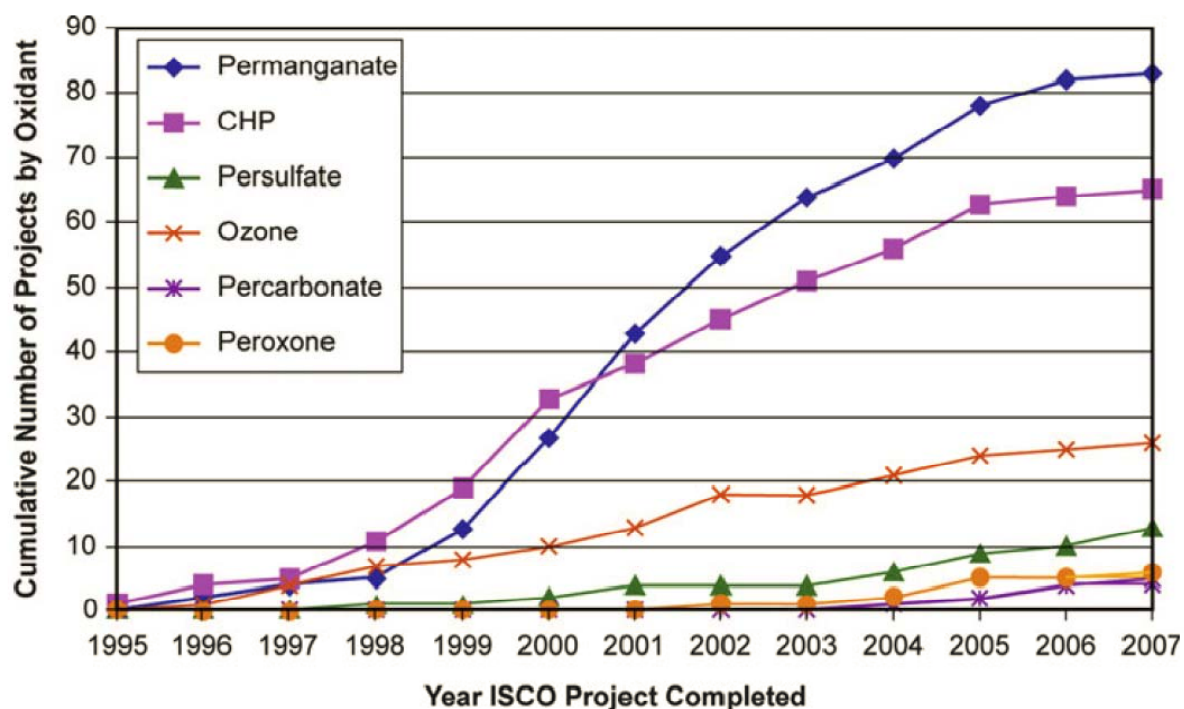
oxidant	rovnice	E_0 (V)
rozpuštěný kyslík	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
chlor	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
chlornan	$HClO + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,48
ozon	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,08
manganistan	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1,68
peroxid vodíku	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,78
hydroxylový radikál	$2OH\cdot + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	2,70
peroxodisíran sodný	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,10
síranový radikál	$SO_4\cdot^- + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
železanový anion	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20

Podle (Graham et al. 2004) a (Brown 2003)

Využití jednotlivých oxidačních činidel na globálně největším trhu – v USA – ukazuje následující graf 2 převzatý z literatury Siegrist, Crimi, and Simpkin 2011. V rámci ČR nelze podobnou statistiku uvést – počet dokončených sanačních projektů s využitím oxidačních

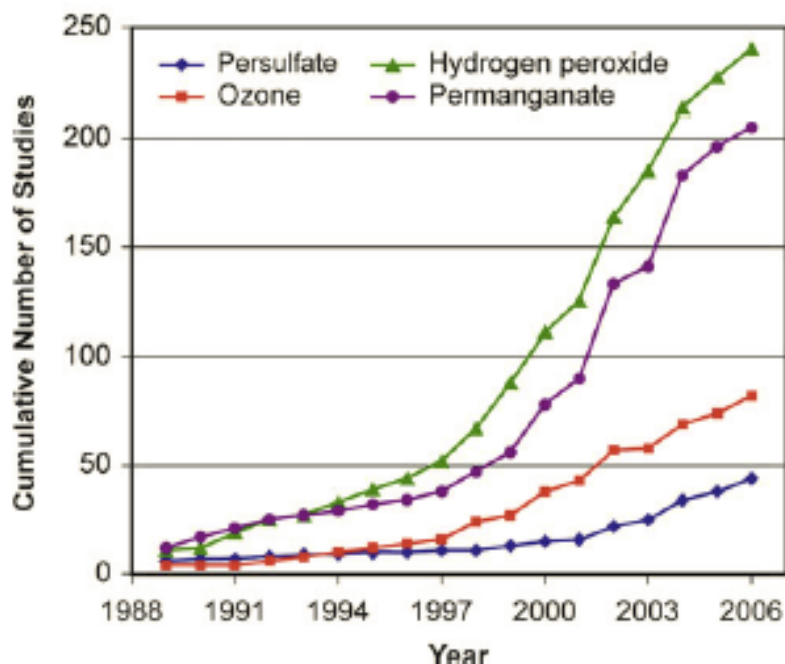
činidel je v řádu jednotek a většinou se jedná o využití manganistanu draselného. To ilustruje na jedné straně konzervativnost sanačních prací v ČR, na druhé straně inovativnost probíhajících aplikací peroxidu vodíku, které teprve v roce 2012 spějí k provoznímu měřítku aplikace (Farmak Olomouc, Spolchemie Ústí nad Labem – viz praktická část dizertační práce).

Graf 2: Počty sanačních projektů s využitím oxidačních činidel při ISCO (USA)



Graf 2 primárně ilustruje frekvenci použití jednotlivých oxidačních činidel při ISCO v USA. Přeneseně lze vnímat dominující používání manganistanu draselného jako logický důsledek typového zastoupení cílové kontaminace. Jedná se o nejčastěji se vyskytující skupinu polutantů – chlorované etheny – pokud je sanační zásah směřován do oblasti jejich oxidační transformace, činidlem první volby bude právě manganistan. Limitujícím aspektem je v případě manganistanu jeho omezená reaktivita s celou řadou organických látek, jeho oxidačnímu ataku je především značně odolné benzenové jádro a nasycené vazby alifatických uhlovodíků. Především z tohoto důvodu omezené použitelnosti manganistanu je maximální pozornost výzkumných studií zaměřena na peroxid vodíku (graf 3, Siegrist, Crimi, and Simpkin 2011) jakožto zdroj reaktivních částic kyslíku schopných odbourávat organické látky manganistanem neodbouratelné.

Graf 3: Počty studií se zaměřením na jednotlivé oxidanty



Následující podkapitoly 2.3.1. – 2.3.3. přinášejí základní informace o ostatních chemických zdrojích radikálových oxidantů, peroxidu vodíku je věnována obsáhlá podkapitola 2.3.4.

2.3.1 Peroxodisíran sodný

<i>vzorec</i>	$Na_2S_2O_8$
<i>molární hmotnost</i>	238,03 g/mol
<i>rozpustnost</i>	400 g/l (při 25 °C)

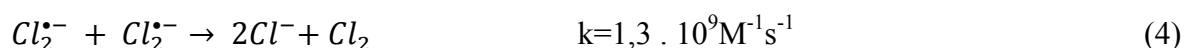
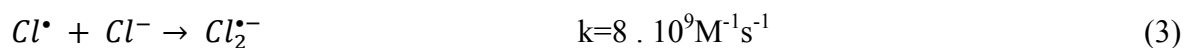
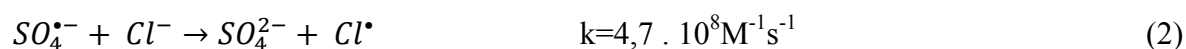
Peroxodisírany jsou silné oxidanty široce využívané v řadě oborů: např. pro inicializaci polymerizačních reakcí, čištění bazénů, odbarvování vlasů nebo stanovení TOC v analytice vod. V posledním desetiletí byly peroxodisírany intenzivně využívány pro oxidaci kontaminovaných půd a podzemních vod především v USA. Sanačně nejčastěji využívaným je peroxodisíran sodný ($Na_2S_2O_8$). Jedná se o silnější přímé oxidační činidlo než je peroxid vodíku (viz tab. č. 1). Podobně jako u peroxidu lze úpravou reakčních podmínek výrazně stimulovat jeho oxidační účinek aktivací radikálového mechanismu. Té lze dosáhnout přidávkou dvoumocného Fe nebo jeho chelátů, peroxidu vodíku, zvýšením teploty nad 40°C nebo zvýšením pH na hodnotu větší než cca 11. Mimo in situ aplikace (v AOP při úpravě nebo čištění vod) připadají v úvahu podobně jako u peroxidu vodíku také další způsoby (UV,

ultrazvuk apod.). Z molekuly disíranového anionu $S_2O_8^{2-}$ tak vznikají dvě molekuly síranových radikálů $SO_4^{\bullet-}$:



s odpovídajícím nárůstem redox potenciálu, viz tab. č. 1. Peroxodisíran sodný má v běžné podzemní vodě bez přídavku aktivátorů podobnou stabilitu jako manganistandraselný (poločas rozpadu cca 10 dnů při nízké koncentraci aktivátorů). Při vysokých koncentracích aktivátorů se poločas rozpadu může blížit hodnotám pro peroxid vodíku (řádově hodiny). Ve srovnání s hydroxylovým radikálem je síranový radikál stabilnější a má menší afinitu k reakcím s půdní organickou hmotou. Díky těmto dvěma vlastnostem se snáze šíří horninovým prostředím od místa aplikace (Ciotti, C. 2010).

Tvorba volných radikálů je ovlivňována celou řadou reakčních podmínek. Na jedné straně jsou aktivátory, které jejich tvorbu podporují, na druhé straně scavengery, které koncentrace síranových radikálů snižují. K nejvýznamnějším patří chloridy, viz následující reakční schémata (Liang, Wang, a Mohanty 2006):



Je vidět, že výsledkem těchto reakcí může být i plynný chlor. Při koncentracích chloridů nad 7 g/l je těmito mechanismy výrazně redukována dostupnost síranových radikálů pro degradaci organických látek. Současně zde chemie peroxodisíranu proniká do chemie plynného chloru známé z desinfekce pitných a bazénových vod s nežádoucími vedlejšími účinky v podobě vzniku chlorovaných organických látek (v případě pitných vod je legislativně definován monitoring trihalomethanů jako indikátorů tvorby chlorovaných a bromovaných organických látek). Více se k tématu vyjadřuje rovněž Bennedsen (Bennedsen, Muff, and Sogaard 2012 a Bennedsen 2011).

Reakční mechanismy síranových radikálů s dalšími anorganickými ionty jsou předmětem současného intenzivního výzkumu s využitím ESR. Předpokládá se tvorba mnoha dalších

druhů radikálů s proměnlivou reaktivitou s cílovými polutanty. Mimo jiné jsou pravděpodobná schémata reakcí síranového radikálu s vodou a hydroxylovým iontem:



Díky reakci s vodou vedou aplikace peroxodisíranu ke snížení pH reakčních roztoků. Reakce s OH^- má cca o 4 řády vyšší rychlostní konstantu, takže při pH upraveném do alkalické oblasti jsou síranové radikály rychle transformovány na radikály hydroxylové. Oba radikály mohou koexistovat, což je předmětem studia kombinovaných účinků CHP a aktivovaného peroxodisíranu (např. Crimi and Taylor 2007).

Množství síranových radikálů je také omezeno jejich vzájemnou rekombinací:



Z hlediska rychlosti produkce radikálů lze způsoby aktivace seřadit takto:

cheláty $Fe^{2+} \approx Fe^{2+} < H_2O_2 < 40^\circ C \approx pH 11$. Rychlosti aktivace odpovídá schopnost oxidovat cílové polutanty:

- pro odstranění BTEX, některých PAH a chlorovaných ethenů postačuje aktivace pomocí chelátů Fe^{2+} ,
- aktivací H_2O_2 se navíc odstraňují některé chlorované methany, ethany a nitrobenzen,
- alkalická aktivace je používána na PAH, alifatické uhlovodíky, chlorbenzeny a chlorované pesticidy,
- aktivace teplem je účinná pro všechny výše zmiňované typy organických polutantů s výjimkou některých PAH a alifatických uhlovodíků (FMC 2006).

Detailní chemismus radikálových reakcí iniciovaných $SO_4^{\bullet-}$ a jeho sanační využitelnost nejsou dosud uspokojivě etablovány. V průběhu zpracování dizertační práce byla realizována řada vsádkových testů oxidace vzorků kolektorových matric peroxidisíranem[5]. Opakovaným výsledkem experimentálního monitoringu byla masivní produkce chlormethanu a benzaldehydu, což byl jeden z důvodů zamítnutí tohoto činidla pro sanaci lokalit Farmak Olomouc a Spolchemie Ústí nad Labem. Je zde tedy rozpor mezi doporučeními

peroxidisíranů k odbourávání chlorovaných methanů a tím, že chlormethan je pravděpodobně při aplikaci peroxidisíranů syntetizován.

Podrobnosti k sanačnímu využití peroxidisíranů lze nalézt např. v Liang et al. 2004, Liang et al. 2004a, Criquet, Nebout, and Karpel Vel Leitner 2010, Do, Kwon, and Kong 2010, Waldemer et al. 2006, Oh, Kang, and Chiu 2010, Killian et al. 2007, Tsitonaki et al. 2010, Siegrist, Crimi, and Simpkin 2011.

2.3.2 Ozon

<i>vzorec</i>	O_3
<i>molární hmotnost</i>	48 g/mol
<i>rozpustnost</i>	desítky mg/l (dle teploty a koncentrace)

Tato trojatomová molekula kyslíku je za běžných podmínek plynem. Ozon má silné oxidační účinky v plynném i v rozpuštěném stavu a ve vodném prostředí je navíc zdrojem ROS. Ve vodě má řádově větší rozpustnost, než molekula O_2 . Ozon je však silně nestabilní (poločas rozpadu v řádu hodin až dní), takže rozpouštěcí rovnováhy není dosaženo. Kvůli nestabilitě není možné jeho skladování, musí být vyráběn přímo na místě spotřeby generátory ozonu (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011).

Reakce ozonu v plynné fázi jsou spíše předmětem výzkumu chemie atmosféry, než AOP. Známa je negativní role troposférického ozonu při vzniku fotochemického smogu v letních měsících a naopak jeho pozitivní role ve vyšších vrstvách atmosféry, kde pohlcuje část krátkovlnného UV záření (Ravishankara 2003). Při sanacích pochopitelně chybí katalytický vliv UV záření a stěžejní roli hrají procesy odehrávající se mezi rozpuštěným ozonem a kontaminanty ve vodné fázi.

Mechanismy reakcí ozonu jsou vzhledem k jeho využití jako alternativního desinfektantu v úpravárenské technologii vody detailně studovány již od 80. let minulého století (Dowideit a von Sonntag 1998) a proto jsou ve srovnání s ostatními in-situ oxidačními činidly relativně nejlépe rozpracované včetně identifikace nejproblematictějších vedlejších produktů oxidace ozonem (von Gunten 2003).

Pro přímou oxidaciorganických látek ozonem byly dosud identifikovány dva základní mechanismy: adice na dvojnou vazbu vedoucí k nestálému meziprojektu heterocyklické povahy (ozonidu), který se rychle rozkládá za vzniku karbonylu. Druhým mechanismem je

elektrofilní adice na benzenové jádro. I když oběma mechanismy přímé oxidace organických látek mohou vznikat ROS jako meziprodukty (H_2O_2 při adici na dvojnou vazbu a O_2^- při elektrofilní adici), hlavním mechanismem vedoucím k tvorbě ROS je reakce ozonu s hydroxylovým anionem. Pro navazující radikálové reakce existují dva modely. První z nich (Hoigné, Staehelin and Bader model, HSB, Hoigné et al. 1985) předpokládá iniciaci reakcí, v níž se tvoří perhydroxylový a superoxidový radikál:



na něž navazuje sled cyklických reakcí zahrnující kyslíkaté specie jako HO_3^\bullet a HO_4^\bullet . Druhý model (Tomiyasu, Fukutomi a Gordon model, Tomiyasu, Fukutomi, and Gordon 1985) se obejde bez těchto radikálů a větší roli přisuzuje iniciační reakci, při níž vzniká přímo hydroxylový radikál:



Ačkoliv není v AOP vědecké komunitě dosud popřen žádný z modelů, jako pravděpodobnější, eventuelně častěji se uplatňující je chápán reakční sled podle Tomiyasu et al (1985), který dobře vyhovuje i systémům, ve kterých vedle ozonu figuruje peroxid vodíku. V remediační sféře má směs ozonu a peroxidu vodíku nazývaná peroxon prozatím málo laboratorních i terénních aplikací. Pro ozon i peroxon platí rostoucí produkce ROS (i spotřeba činidel) s hodnotou pH roztoku, což koresponduje s dostupností hydroxylového anionu pro iniciační reakce (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011).

2.3.3 Železan draselný

<i>vzorec</i>	K_2FeO_4
<i>molární hmotnost</i>	198,04 g/mol
<i>rozpuštěnost</i>	neznámá, okamžitě reaguje

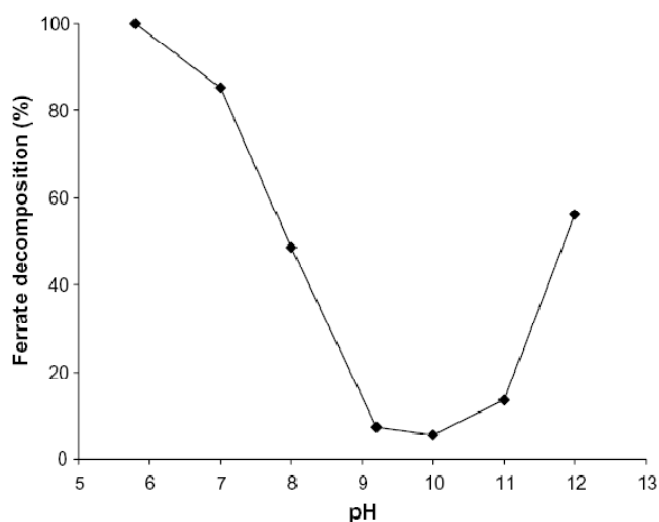
Železan draselný (K_2FeO_4) je sloučenina obsahující Fe v oxidačním stupni 6+. Výzkum tohoto oxidačního činidla pro technologii vody a sanační účely byl zahájen až

cca v posledním desetiletí. Příčinou je obtížná výroba této látky v dostatečné čistotě a množství. Železan draselný má shodnou (kosočtverečnou) krystalovou strukturu jako manganistan draselný a podobá se mu i základními fyzikálně chemickými vlastnostmi a vzhledem. Barva v pevném stavu je černá s lehkým náznakem purpurově červené, v roztoku pak fialová, snadno zaměnitelná s manganistanem draselným. Na rozdíl od manganistanu je železan vysoce nestabilní v roztoku: Reaguje velice rychle s vodou za vzniku sraženin oxihydroxidů trojmocného železa. Reakce s vodou je závislá na pH (graf4), největší stabilitu má roztok železanu okolo hodnoty pH 10.

Je vidět, že při běžném pH podzemních vod okolo 7 se během 10 minut zredukuje přes 80 % železanu. Současné poznatky o Fe^{6+} příliš nenasvědčují jeho budoucímu využití při in-situ sanacích. Pro sanační využití by muselo být splněno několik podmínek:

- zvýšení stability – např. úpravou pH vody do rozmezí hodnot 9-10 nebo povrchovou úpravou částic železanu
- snížení ceny železanu – i když se předpokládá řádové snížení ceny v souvislosti se zprovozněním jeho velkokapacitní výroby, výsledná cena cca 12.000 Kč/kg bude stále vysoká
- prokázání účinnosti železanu na cílové polutanty – železan je natolik nové oxidační činidlo, že zatím neexistuje dostatek přesvědčivých studií o jeho účincích v širším než laboratorním měřítku

Graf 4: Procentuální úbytek železanu po 10 min. při výchozí koncentraci 0,25 mM
(převzato z Graham et al. 2004)



■

Pozitivním aspektem případné aplikace železanu je ekologická nezávadnost produktů jeho rozpadu. Železo je pokládáno za netoxické, proto bývá železan někdy označován jako „green oxidant“ navzdory tomu, že jeho příprava je energeticky nesmírně náročná.

Některým laboratořím se zaměřením na materiálový výzkum (např. Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů v Olomouci, www.rcptm.com) se v posledních letech daří příprava dalších krystalických forem vyšších oxidačních stavů Fe (4+ a 5+), jejichž přímé oxidační účinky i katalytická role v systémech s cílenou produkcí ROS jsou relevantním cílem aplikovaného výzkumu. Vedle toho rozšiřují tyto materiály i možnosti základního výzkumu, především v oboru materiálových vlastností a metabolismu Fe.

Detailnější informace k vlastnostem sloučenin obsahujících železo ve vyšších valenčních stavech jsou dostupné např. v Li, Li, and Graham 2005, Sharma 2002, Mácová et al. 2009, Machala et al. 2009, Sharma 2008, Sharma, Luther III, and Millero 2011, Jiang 2007, Alsheyab, Jiang, and Stanford 2009, Martins, da S. Frank, and Wilde 2007, Pitter 1999.

2.3.4 Peroxid vodíku

<i>vzorec</i>	H_2O_2
<i>molární hmotnost</i>	34,04 g/mol
<i>rozpustnost</i>	neomezeně mísitelný
<i>hustota 30 % roztoku</i>	1,11 kg/l

Na tomto místě uvádím širší přírodovědný exkurs do chemie kyslíku a železa, který je nezbytný pro pochopení souvislostí sanačního využití peroxidu vodíku.

Kyslík a železo tvoří relativně velkou část hmoty – ať už na úrovni vesmíru, solární soustavy, planety Země nebo zemské kůry. Oba vznikají jadernou fúzí během stelárních procesů – kyslík je masivně produkován především v jádrech těžkých hvězd (je třetím nejhojnějším prvkem vesmíru) a železo je jako atom s nejmenší vazebnou energií jádra koncovkou fúzních procesů. Vznik jader prvků s vyšším atomovým číslem než má Fe tedy nedoprovází uvolňování energie, naopak je obrovské množství energie potřeba dodat. Taková situace nastává pouze při výbuchu supernov – jejich nízké frekvenci odpovídá výrazně menší zastoupení prvků s atomovým číslem > 56 ve vesmíru (Truran Jr. a Heger 2003).

Zastoupení každého z obou prvků na planetě Zemi je odhadováno na cca 30 % s tím, že těžší železo je většinovou komponentou zemského jádra, zatímco v zemské kůře jeho podíl klesá na cca 5 %. U kyslíku je tomu přesně naopak – tvoří cca 45 % zemské kůry (včetně atmosféry, Allègre, Manhès, and Lewin 2001). V biosféře je tento poměr ještě vyhraněnější – zatímco kyslík jako součást vody a organických látek dominuje ve složení živých organismů, železo je pouze stopovým prvkem se zastoupením pod 0,01 %. Současně je prvkem esenciálním a živé organismy disponují sofistikovanými mechanismy regulace jeho absorpce, membránového transportu, skladování a mobilizace tak, aby bylo dosaženo rovnováhy metabolismu Fe (Aisen, Enns, a Wessling-Resnick 2001) a aby byly minimalizovány rizikové účinky jeho interakce s kyslíkem vedoucí ke tvorbě ROS a v konečném důsledku k poškození biomakromolekul.

Celou řadu fyzikálních a chemických vlastností kyslíku a železa a jejich sloučenin je možné opominout: Pro účely této práce jsou podstatné pouze ty jejich charakteristiky, které významněji ovlivňují jejich chemismus a speciální v podzemních vodách za současných pozemských podmínek. Stranou budiž ponechány veškeré detaily o izotopickém složení těchto prvků, i když kyslíkový „label“ v podobě sloučeniny se zvýšeným zastoupením řídce se vyskytujících stabilních izotopů (např. ^{18}O) může velice dobře posloužit k identifikaci zdroje kyslíku při jeho vnášení do struktury organických molekul (Groves 2006), což je nepostradatelná informace pro určení reakčního mechanismu u oxidativního odbourávání kontaminujících látek. Výchozím bodem pro další úvahy může být elektronová konfigurace kyslíku a železa.

S elektronovou konfigurací $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ patří kyslík mezi atomy snadno akceptující elektron, přednostně dva elektrony (téhož spinu), kterými jsou jeho valenční orbitály naplněny na energeticky stabilnější konfiguraci nejbližšího vzácného plynu (neonu). Z toho plyne nejčastější oxidační stav kyslíku v pozemských podmínkách: 2-. Ve formě aluminosilikátů a oxidů železa tvoří kyslík v tomto stavu většinu hornin zemské kůry. Druhým velkým reservuárem O^{2-} je voda ve všech skupenstvích.

V současnosti je evidováno mnoho indicií pro hypotézu, že uvedené dva rezervuáry O^{2-} (zemská kůra a hydrosféra) neměly v dávné planetární historii Země opozici v podobě rezervuáru oxidované formy kyslíku – atmosféry s obsahem O^0 (Kump 2008). Evoluce života tedy zpočátku probíhala v anaerobních podmínkách. Pokud došlo k oxidaci kyslíku O^{2-} na O^0 , např. dopadajícím slunečním zářením nebo atmosférickým výbojem, byl tento okamžitě zpětně redukován jedním z mnoha tehdy přítomných redukčních činidel (především H_2S). Situace se výrazněji začala měnit poté, co evoluce fotosyntetizujících mikroorganismů

přinesla oxygenní podobu fotosyntézy (Xiong a Bauer 2002). Redukující složky atmosféry byly postupně vyčerpány a v propadu kyslíku O^0 začala hrát významnější úlohu odumírající biomasa. Díky „pohřbívání“ části organického uhlíku do sedimentů nebyl veškerý kyslík fotosyntetického původu spotřebován na zpětný rozklad organické hmoty za vzniku CO_2 a molekula O^0 se stala sice minoritní, ale stálou složkou atmosféry (Kump 2008). Současně s tím se začala odehrávat tzv. GOE („great oxidation event“). V důsledku stálé přítomnosti O^0 v atmosféře se ustalovala nenulová rovnovážná koncentrace v oceánech i sladkovodních rezervoárech. Výsledkem reakcí mezi rozpuštěným O^0 a redukovanými minerály Fe byla masivní sedimentace málo rozpustných sraženin železitých oxidů, hydroxidů a oxihydroxidů. Díky přítomnosti vrstvy těchto sraženin v sedimentárních horninách z období GOE tak lze datovat tuto událost do doby cca před 2,5 miliardami let (Claire, Catling, a Zahnle 2006). Řada indicií skutečně svědčí o bezkyslíkaté atmosféře před událostí GOE, nejvýznamnější z nich je hmotnostně nezávislá frakcionace síry v horninách pocházejících z období před GOE, která již v mladších horninách pozorovatelná není (Kump 2008). Pro biotu představovala změna z anaerobní na oxickou atmosféru stresový tlak („oxygen disaster“), vedoucí jednak k vyhynutí velkého množství druhů, k uchýlení se do anaerobních refugií u jiných druhů (dnes obligatorně anaerobních) a především k evoluci metabolických a antioxidačních systémů umožňujících přežití v kyslíkatém prostředí. Vyšší energetická efektivita aerobní respirace pak umožnila evoluci eukaryotických mnohobuněčných organismů (Lesser 2011). Na přibližně současnou úroveň okolo 21 % objemových se koncentrace O^0 v atmosféře dostala před asi 450 mil. let. Biogeochemické cykly kyslíku a železa tedy sehrály určující roli v planetární historii a evoluci živých organismů.

Plynný kyslík O^0 tvoří primárně dvouatomové molekuly O_2 . Účinkem UV záření, atmosférických výbojů nebo výsledkem fotochemických reakcí s účastí NO_x a organických polutantů vzniká z O_2 nestabilní tříatomová molekula O_3 (ozón). Absorbce UV záření ozónem přítomným ve vyšších vrstvách atmosféry významně redukuje intenzitu některých pásem vlnových délek UV záření (< 290 nm, UV-C) a jejich průnik až na zemský povrch. O účincích O_3 aplikovaného do vodního prostředí referuje detailněji kap. 2.3.2.

V prostředí podzemních vod je význam přirozeně rozpuštěného O_3 nulový, na rozdíl od O_2 , který určuje jejich redoxní charakter. Rozpustnost O_2 ve vodě je maximální při teplotě 0 °C (14,63 mg/l) a s rostoucí teplotou klesá. Infiltrující vody srážkového původu obsahují O_2 v rovnováze s atmosférou, který se při průchodu nasaturovanou zónou spotřebovává chemickými a biochemickými pochody (Pitter 1999). Povrchové vody mohou být stran nasycenosti O_2 na škále od deficitních (při intenzivní organické zátěži a na ni vázané

rozkladné procesy) k přesyceným (při intenzivní fotosyntetické asimilaci) vzhledem k rovnováze za dané teploty. V případě podzemních vod hraje postupná spotřeba O_2 zásadní roli v jejich oxidačně redukční zonalitě. Jako energeticky nejdostupnější koncový akceptor elektronu pro mikrobiální metabolismus vymezuje přítomnost O_2 první (oxickou) zónu, na niž s klesajícím redox potenciálem navazují zóny s NO_3^- – redukujícími, Fe(III) – redukujícími, SO_4^{2-} – redukujícími a methanogenními podmínkami. Jiná klasifikace vodního prostředí využívá parciální tlak kyslíku a odpovídající ORP:

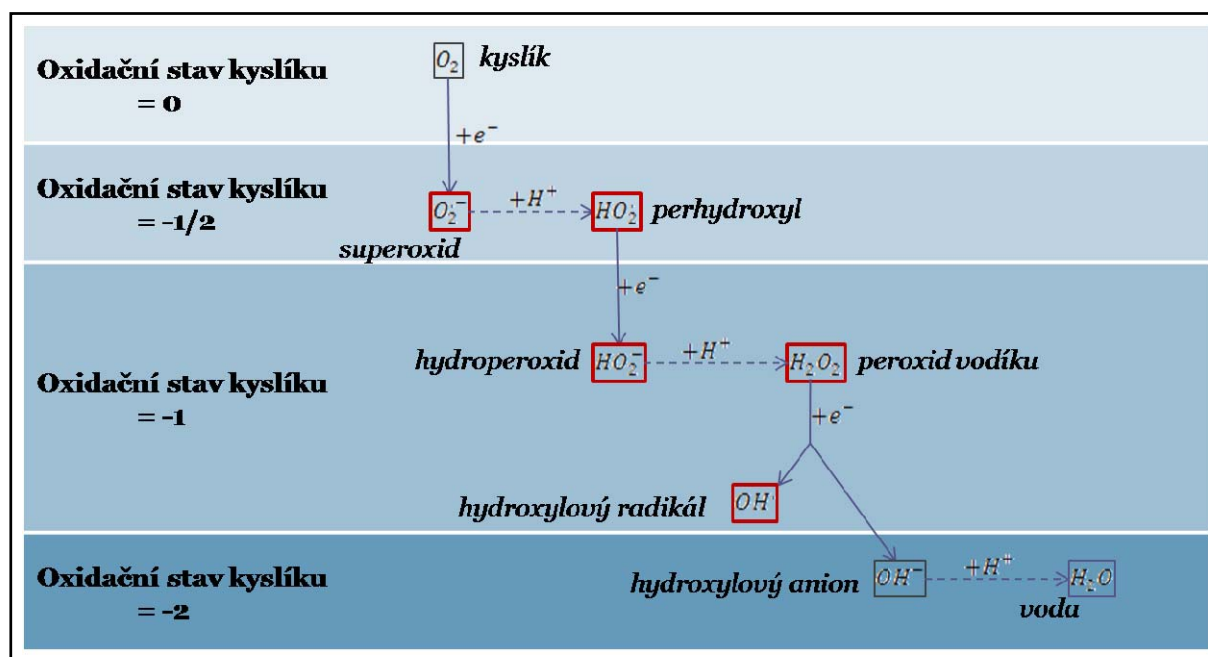
Tabulka 2: Klasifikace vod vzhledem k nasycení kyslíkem

typ	ORP (mV)
saturované	+800
aerobní	> +50
anoxické	-50 až +50
anaerobní	< -50

K přesycení podzemních vod kyslíkem dochází jen v rámci sanačních aktivit využívajících kyslík uvolňujících látek (tzv. ORC – oxygen releasing compounds) pro podporu biodegradační aktivity aerobních mikroorganismů (např. Arienzo 2000). Peroxid vodíku byl pro tyto účely také využíván, technologicky praktičtější je ale umístování pevných, pomalu se rozpouštějících látek (např. CaO_2).

Molekulární kyslík jako oxidovaná forma a voda jako redukováná forma představují rámec nebo hraniční formy kyslíku (O^0 a O^{2-}), mezi kterými se odehrávají procesy, které jsou ve středu zájmu této práce. Při aplikacích peroxidu vodíku (H_2O_2) je do prostředí kolektoru podzemních vod vnášena forma kyslíku O^{1-} . Tím je iniciován komplex současně probíhajících oxidačních i redukčních reakcí s ROS jako žádoucími meziprodukty a vodou (O^{2-}) a kyslíkem (O_2^0) jako koncovými produkty (obr. 2). Jednotlivé formy kyslíku a železa účastné tohoto komplexu reakcí vystupují nezřídka nejen jako reaktanty, ale paralelně se objevují i na straně produktů (týká se i H_2O_2), a to v několika současně běžících reakcích. Kinetika dílčích reakcí, především reakcí s nejnižší hodnotou rychlostních konstant („rate limiting steps“), určuje celkovou stechiometrii reakčního systému. V prostředí bez VIS a kratších vlnových délek elektromagnetického spektra mají přítomné formy přechodných kovů (Fe v prostředí kolektoru) určující vliv na iniciaci katalytického rozkladu H_2O_2 (Sonntag 2006). Disociační vazebná energie je u H_2O_2 výrazně vyšší než u $Na_2S_2O_8$. Proto je teplota potřebná pro homolytické štěpení vazby $-O-O-$ v případě H_2O_2 výrazně vyšší a v in situ sanační praxi nevyužitelná.

Obr. 2: Názvosloví ROS se schématem $1e^-$ redukčních kroků mezi kyslíkem a vodou



Pozn. Červeně jsou orámovány ROS, ke kterým je díky reaktivitě počítán i H_2O_2 , ačkoliv nevyhovuje definici radikálu formulované jako „částice s nepárovým valenčním elektronem“

Kyslíková molekula je biradikál, jehož oxidační účinky vůči organickým látkám jsou omezeny tzv. spinovou restrikcí, tj. paralelním spinem jeho elektronů ve $2p\pi^*$ antivazebných orbitalech. Má-li se redukovat akceptací $2e^-$, musí tyto být rovněž paralelního spinu, což nesplňují e^- účastníci se kovalentních vazeb (Halliwell 2006).

Elektronová konfigurace železa $[Ar] 3d^6 4s^2$ jej předurčuje k širšímu rozsahu valenčních stavů, než je tomu u kyslíku. Dříve, než budou detailně popsány zákonitosti rozpouštění, srážení, hydratace a redoxních přechodů mezi nejpodstatnějšími oxidačními stavy Fe ($2+$ a $3+$) a jejich účast v komplexu reakcí tvořících ROS, věnujme pozornost těm speciím Fe, které jsou v podmínkách antropogenně neovlivněných kolektorů podzemních vod minoritní. Valenční stavy Fe $4+$, $5+$ a $6+$ byly popsány v kapitole 2.3.3. Jejich přirozený výskyt je vázán výhradně na enzymy zajišťující selektivní oxidace ve vnitřním prostředí eukaryotických buněk. Podobně limitovaný je výskyt extrémně redukované formy Fe - kovového železa (Fe^0). Fe^0 je společně s grafitem součástí nejredukovanejších bazaltických hornin (Melson a Switzer 1966). Vzhledem k jeho reaktivitě s kyslíkem a vodou (korozní jevy) je dohledatelné pouze ve vrtných jádrech z hlubin bazaltických masivů. Některé současné publikace (Shahwan et al. 2011) naznačují možnost přirozené redukce Fe^{2+} na Fe^0 organickými látkami s polyfenolickou strukturou. Vzhledem k publikovaným strukturním datům je však namístě skepse vůči reálnému zastoupení Fe^0 v materiálu připraveném popisovanými postupy a jejich in situ

proveditelnost. Výskyt Fe^0 lze obecně chápat jako výrazně netypickou situaci v přírodním prostředí v blízkosti zemského povrchu. Kovové Fe (ZVI) však nachází významné uplatnění při sanaci podzemních vod kontaminovaných chlorovanými uhlovodíky (Matheson a Tratnyek 1994, Mueller et al. 2012) a je do prostředí kolektorů podzemních vod aplikováno ve formě nanočástic (Tratnyek a Johnson 2006), mikročástic (Lin, Weng, a Chen 2008) nebo železných špon v reaktivních bariérách (Phillips et al. 2003). Někteří autoři testují využití nanoZVI jako katalyzátoru Fentonovy reakce (např. Moon, Park, a Park 2011, Wang et al. 2010).

Účinky ZVI aplikovaného do kolektoru podzemních vod jsou primárně reduktivní – vedou k poklesu ORP do záporných hodnot. Současně jsou přítomné anionty i kationty transformovány na příslušné redukované formy (např. $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$, $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$, $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ atd.). Díky reakci Fe^0 s H^+ také dochází ke tvorbě molekulárního vodíku a posunu pH do vyšších hodnot (až k hodnotě cca 11). Pokud je dechlorace chlorovaných uhlovodíků pomocí reduktivních účinků Fe^0 kompletní, jsou výslednými produkty látky jako methan, ethan a ethen, tedy látky s výrazně nižší toxicitou, než výchozí kontaminace.

V minulosti byla při laboratorním testování ZVI opakovaně indikována (byť v omezené míře) tvorba hydroxylovaných produktů (např. Feitz et al. 2005), které jsou jinak typické pro oxidační systémy s cílenou tvorbou ROS. Práce (Keenan a Sedlak 2008a) objasnila reakční mechanismy vedoucí k produkci ROS v ZVI systému, jehož součástí musí být rozpuštěný O_2 . Ten představuje základní výchozí reaktant pro tvorbu ROS nejen v umělém systému se ZVI, ale i v buněčném metabolismu aerobních organismů (podrobněji kap. 2.3.4.1.).

Železo se v kolektoru podzemních vod nejčastěji vyskytuje v mocenství $2+$ a $3+$. Volné ionty rozpuštěného Fe jsou v obou směrech snadno přístupné přechodu mezi oběma oxidačními stavy. V kontextu s hlavním tématem této práce je namísto poznamenat, že právě schopnost H_2O_2 současně oxidovat Fe(II) na Fe(III) a redukovat Fe(III) na Fe(II) (byť s řádově odlišnými rychlostními konstantami) je podstatou katalytických procesů vedoucích k produkci ROS a k degradaci cílových polutantů. V obou oxidačních stavech jsou jako „volné“ označovány hexaaqua – komplexy $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, resp. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Tyto jsou převažující formou pouze v silně kyselém prostředí. S rostoucím pH nabývají na významu hydratované formy $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ pro Fe (II) resp. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ pro Fe (III). S dále rostoucím pH vytváří posledně jmenovaná forma Fe (III) dimer $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2^{4+}$, který dále kondenzuje na polynukleární formy souhrnně zapisované jako $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tyto oxyhydroxidy se rychle srážejí a přes stadium koloidů vznikají jejich málo rozpustné amorfni usazeniny (Pignatello, Oliveros, a MacKay

2006). Podstatou jejich další transformace je ztráta molekul vody, která vede k pozvolné tvorbě krystalové mřížky minerálů jako goethit nebo lepidokrokit. Detailněji se problematikou oxyhydroxidů Fe zabývá např. Cornell a Schwertmann 2003.

K významnějšímu rozpouštění oxyhydroxidů Fe dochází v anaerobním prostředí v součinnosti s mikroorganismy (Kostka et al. 1999). Přechod Fe (II) do oxidačního stavu Fe (III) s výjimkou nízkých hodnot pH (cca < 3) představuje propad Fe z roztoku do srážejících se koloidů. Takto popsaná situace se týká jednoduchých systémů bez přítomnosti dalších iontů schopných vytvářet komplexy s Fe (II). V přírodních vodách bývá obsah komplexujících látek naopak vysoký. Praktické důsledky komplexace Fe organickými látkami (cheláty) leží na široké škále od zablokování Fe v daném oxidačním stavu (např. huminové látky a Fe^{2+} – Pitter 1999), přes urychlení změny oxidačního stavu (autooxidace nebo autoredukce, Gutteridge 1991) po velice žádoucí udržení Fe^{3+} v roztoku (blokace hydrolýzy a srážení – Sun a Pignatello 1992, Watts et al. 2007, Seol a Javandel 2008).

Principu komplexace Fe citronovou kyselinou využívá i modifikace Fentonova činidla studovaná v této dizertační práci. Aplikace roztoků s obsahem citronové kyseliny na kolektorové matrice vede nejen k rychlé (okamžité) tvorbě komplexů s volnými a hydratovanými formami Fe, ale současně se zrychluje rozpouštění pevných forem Fe a tedy se zvyšuje Fe dostupné v roztoku pro homogenní Fentonovu reakci. Z pohledu spotřeby peroxidu vodíku mají klíčový význam přítomné pevné formy Fe a Mn. Jejich interakce s H_2O_2 (heterogenní katalýza rozkladu H_2O_2 na minerálních površích) vede částečně k ROS-neproduktivní spotřebě H_2O_2 (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011). Následující podkapitola detailně popisuje mechanismy interakce mezi kyslíkem, peroxidem vodíku a různými formami Fe. Ne všechny jsou všeobecně akceptované – i v současnosti např. přetrvávají kontroverze ohledně možné tvorby komplexu FeO^{2+} , který by představoval reaktivní formu železa (tj. Fe ve valenci 4+ mimo biologický systém).

2.3.4.1 ROS

Je překvapivé, že ačkoliv je kyslík dominantním prvkem zemské kůry a atmosféry a jeho biogeochemický cyklus je vedle uhlíku a dusíku určujícím pro všechny živé organismy, teprve v posledních desetiletích začínáme detailně rozumět jeho chemii na molekulární úrovni. Nedílnou součástí chemie kyslíku jsou i jeho reaktivní formy. Příčinou relativní neznalosti zákonitostí výskytu reaktivních forem kyslíku je především jejich nestabilita a to,

že dosud nejsou známy metody, jak je přímo detekovat a kvantifikovat (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011).

Buňky aerobních organismů umí s ROS dobře zacházet a využívají je např. jako signální molekuly, při programované buněčné smrti (apoptóze), při oxidativním vzplanutí fagocytických buněk imunitního systému, při šíření zánětové reakce nebo jako řídicí mechanismus vnitřních biologických hodin buňky (Petrov a Van Breusegem 2012, Vejražka 2004, Gutteridge a Halliwell 1989). Přesto právě poruchy v zacházení s ROS na buněčné úrovni (tzv. oxidační stres) jsou dnes chápány jako základ řady onemocnění a paušálně stárnutí u vyšších organismů včetně člověka. Vzhledem k výše zmíněnému problému s detekcí a propojení s chemií RNS (reaktivních forem dusíku) si na plné porozumění všem úlohám ROS v buněčném a tělesném metabolismu ještě budeme muset nějaký čas počkat, toto výzkumné téma ale představuje jedno z nosných v současné buněčné a medicíně biologii, stejně jako v AOP a ISCO.

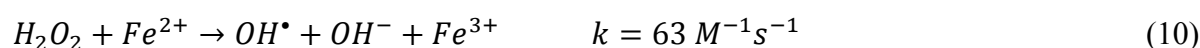
V abiotickém přírodním prostředí se ROS běžně vyskytují. Vznikají několika hlavními mechanismy – fotolýzou vody, při elektrických výbojích v atmosféře a při reakcích sloučenin kyslíku s přechodnými kovy. Významnou kapitolu abioticky generovaných ROS představují fotokatalytické procesy v přítomnosti oxidů titanu a organických komplexů Fe a dalších kovů a jsou jedním z faktorů přispívajících k samočisticím schopnostem povrchových vod (Skurlatov, Zepp, a Baughman 1983). Při využití ROS v AOP je využíváno jejich reaktivity pro degradaci organických polutantů ve vodném prostředí. Úpravou podmínek v reakčním systému je maximalizována jejich produkce a kontakt s cílovou látkou. Zásadní vliv na celkovou účinnost procesu odbourávání cílové kontaminace má přítomnost látek, které s ROS reagují výrazně větší rychlostí, než cílové kontaminanty. Tyto látky jsou souhrnně označovány jako scavengery (zametače radikálů) nebo quenchery (zhášače reakce). Na buněčné úrovni je pro ně používáno označení antioxidanty.

Kromě forem kyslíku znázorněných na obr. 2 bývají mezi ROS zařazovány také ozon a singletový kyslík. V této práci jsou předmětem zájmu pouze ROS generované v řetězových reakcích katalytického rozkladu H_2O_2 (CHP) – o možnosti tvorby ozonu v tomto systému není v literatuře žádná zmínka a co se týká singletového kyslíku (molekuly O_2 energeticky bohatší díky obrácenému spinu valenčních $2p\pi$ elektronů) – zmiňuje jej pouze jedna práce zabývající se CHP (Tai a Jiang 2005). Většina informací v následujících odstavcích je čerpána z literatury dokumentující výzkum poškození biomolekul radikálovými formami kyslíku pomocí pulsní radiolýzy vody (Sonntag 2006) a z aktuálně vydané publikace o ISCO (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011).

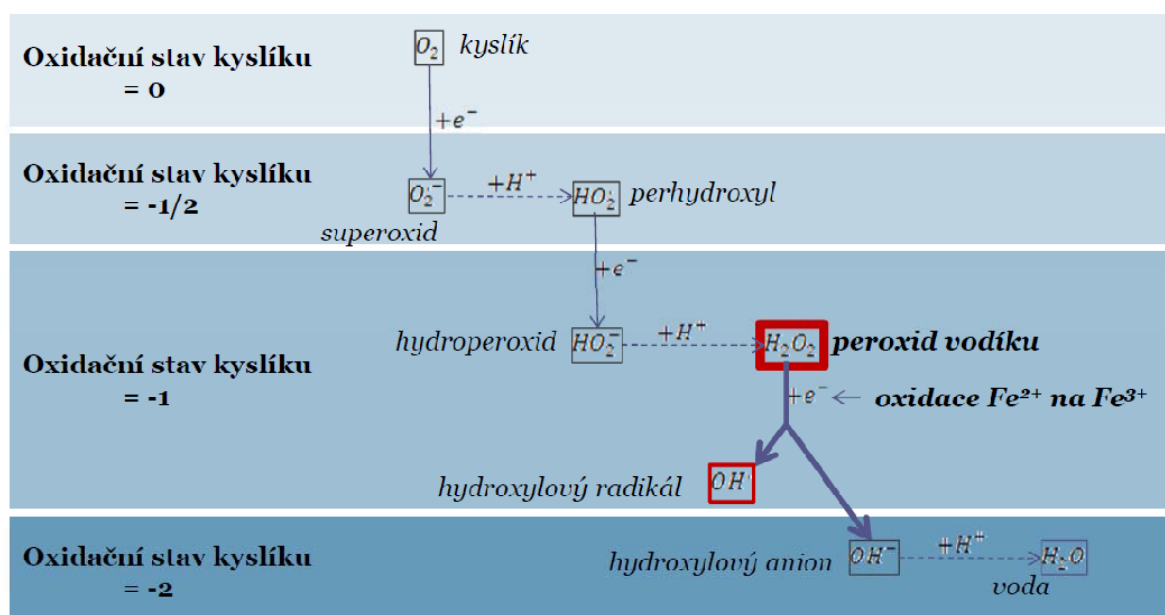
2.3.4.2 Hydroxylový radikál (OH•)

Hydroxylový radikál je tradičně vnímán jako základní reaktivní kyslíková částice ve fotokatalýze za účasti TiO_2 , v AOPive Fentonově reakci a jejích modifikacích. Je to silný nespecifický oxidant, jen málo běžných organických polutantů zůstává v jeho přítomnosti stabilních (výjimkou jsou vysoceoxidované uhlovodíky jako např. perchlorované methany a ethany). Jak ukazuje schéma na obr. 3, mocenství kyslíku v OH^\bullet je 1-. Hydroxylový radikál je vysoce reaktivní s celou řadou organických a anorganických složek vod. Dochází-li k odbourávání cílové kontaminace, pak je to díky tomu, že okamžitá produkce hydroxylového radikálu v systému navazujících (řetězových) radikálových reakcí převládá nad okamžitou spotřebou v konkurenčních a rekombinačních reakcích. Podstatnou roli při odbourávání polutantů také hraje to, zda se vyskytují v podobném stavu vzhledem k rozpouštědлу a minerálním povrchům, v jakém jsou generované hydroxylové radikály. Jak OH^\bullet , tak cílové polutanty mohou být totiž dobře rozpuštěné (jako pravý roztok), rozpuštěné s výrazným solvatačním obalem nebo adsorpčně vázané na pevné povrchy. Pokud se v tomto ohledu OH^\bullet s cílovou kontaminující látkou „nepotkají“, žádoucí reakční interakce neprobíhá nebo probíhá omezeně.

Je-li výchozím zdrojem ROS při homogenní katalýze CHP peroxid vodíku, potřebný elektron pro iniciaci řetězových reakcí vedoucích k produkci OH^\bullet (viz schéma na obr. 3) pochází většinou z přechodu Fe(II) na Fe(III) .



Obr. 3: Iniciační krok klasické Fentonovy reakce vede k přímé tvorbě OH^\bullet .



K přímé tvorbě hydroxylového radikálu vede rovněž interakce vody s ionizujícím zářením (podle Sonntag 2006):



V pulzně radiolytických studiích je potřeba eliminovat solvované elektrony (e_{aq}^-). Toho se dosahuje tak, že ozařovaný roztok je nasycen N_2O . V důsledku toho jsou solvované elektrony vznikající dle reakce (11) okamžitě transformovány na další hydroxylové radikály v reakci (13):



Při této příležitosti budiž zmíněn i princip převodu acidobazického páru e_{aq}^- / H^\bullet na pár $HO_2^\bullet / O_2^{\bullet -}$: ozařovaný roztok je nasycen směsí N_2O a O_2 v poměru 4:1. Pomocí pulzně radiolytických studií byly určeny rychlostní konstanty reaktivních částic s celou řadou organických i anorganických látek: pro OH^\bullet , e_{aq}^- a H^\bullet jsou tyto konstanty shrnuty v Buxtonově kompilaci (Buxton et al. 1988) a pro HO_2^\bullet a $O_2^{\bullet -}$ v Bielskiho práci (Bielski et al. 1985).

Mechanismus tvorby hydroxylového radikálu při fotokatalýze je iniciován vznikem páru volný e^- /vakance v krystalové struktuře fotoaktivních látek podle následujícího zápisu (Bezdekova a Vesely 2002):



Podmínkou pro vznik OH^\bullet jsou molekuly H_2O (resp. O_2) adsorbované na povrchu fotokatalyzátoru. Povrchově vázané ROS účinně degradují jen povrchově vázané cílové polutanty.



Mezi aplikacemi fotokatalyticky aktivních látek dominuje TiO_2 v krystalové modifikaci anatas, významnější pozornost byla věnována také fotokatalytické aktivitě ZnO , SnO_2 , CdS a ZnS (Lukeš 2001). Tzv. foto-Fentonova reakce využívá fotokatalytické aktivity komplexů trojmocného železa, např. $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$:



Obdobné fotoaktivované redukce probíhají i u komplexů $\text{Fe}(\text{III})$ s organickými látkami. Využití redoxní oscilace $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ komplexů s citronovou kyselinou pro degradaci pesticidů se věnuje práce M. Koláře (Kolář 2008).

V biologických systémech dochází ke vzniku hydroxylového radikálu buď cíleně v souvislosti s programovanou buněčnou smrtí a s obranou před infekcemi a parazity nebo při patologických stavech. S výjimkou peroxisomu (mikrosomu) nepoužívají buněčné ROS-produkující systémy jako bezprostřední zdroj hydroxylového radikálu H_2O_2 , protože je pro správné funkce jednotlivých organel (jakožto neutrální molekula) příliš mobilní a buňky nedisponují enzymatickým systémem pro jeho eliminaci (Gabaldón 2010). Peroxid vodíku je v buněčném prostředí syntetizován až v bezprostřední blízkosti místa jeho využití dismutací dvou superoxidových radikálů enzymatickým systémem superoxid dismutázy SOD (Saran et al. 1999).

Část vědecké obce zabývající se CHP došla v posledních 20 letech k závěru, že FeO^{2+} by teoreticky mohl být jedním z reaktivních meziproduktů v reakci (10). Za předpokladu, že $\text{Fe}(\text{II})$ se převážně vyskytuje v hydratované formě (např. jako $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ spíše než jako volný ion Fe^{2+}), je přímý vznik hydroxylového radikálu termodynamicky méně výhodný, než jeho vznik přes další dva meziprodukty - komplex $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}_2)^+$ a z něj vznikající FeO^{2+} (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011). Extrémně reaktivní FeO^{2+} (oxidační stav Fe je 4+) by mohl být zodpovědný za některé reakce s organickými látkami připisované hydroxylovému radikálu. Tento závěr však vzbuzuje výrazné kontroverze a úloha FeO^{2+} ve Fentonově systému je dosud neobjasněná (Halliwell, Gutteridge a Cross 1992, Shen et al. 1992, Groves 2006, Keenan a Sedlak 2008a, Sonntag 2006). Přítomnost hydroxylového radikálu není limitována pH (resp. je, ale $\text{pH} > 11,9$ nebývá v podzemních vodách příliš běžné). Někteří autoři přesto připisují oxidační účinky pozorované v acidických Fentonových systémech hydroxylovému radikálu, zatímco nižší efektivitu těchto systémů za neutrálních a bazických podmínek připisují FeO^{2+} , který je slabším a selektivnějším oxidantem, než OH^\bullet (Lee a Sedlak 2009).

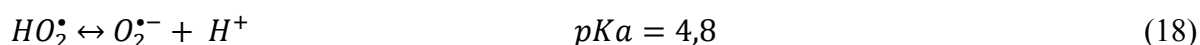
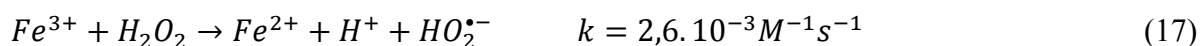
Jistá očekávání ve smyslu objasnění přítomnosti $\text{OH}^\bullet/\text{FeO}^{2+}$ vzbuzují aktuálně vyvíjené techniky přípravy krystalických forem železičitanů, které by mohly posloužit jako komfortní zdroj FeO^{2+} pro srovnávací experimenty cílené na identifikaci reaktivní specíe (FeO^{2+} vs. OH^\bullet) odpovědné za degradaci různých organických indikátorů.

Pro úplnost uvádím některé zdroje zabývající se chemií hydroxylového radikálu v plynné fázi: Isaksen a Dalsøren 2011, Graedel, Mandich, a Weschler 1986, Atkinson 2007.

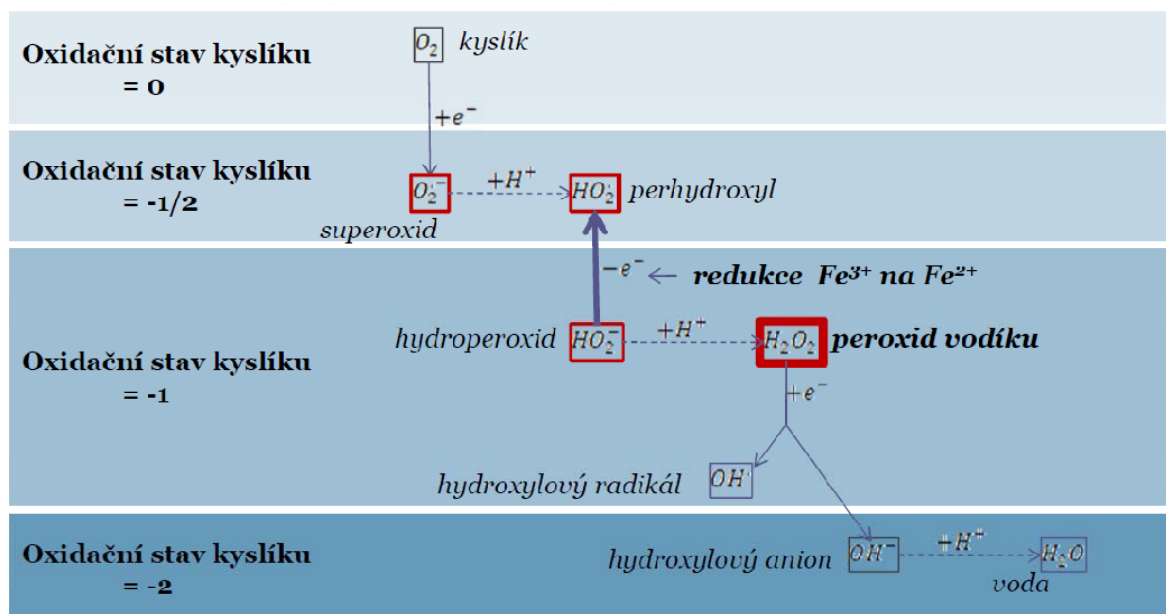
2.3.4.3 Superoxidový radikál anion (superoxid, $\text{O}_2^{\bullet-}$) a perhydroxyl HO_2^\bullet

Superoxidový radikál anion a jeho protonovaná forma perhydroxylový radikál (viz obr. 4) jsou běžnou součástí roztoků po aplikaci peroxidu vodíku při přibližně neutrálním nebo alkalickém pH v přítomnosti Fe (III). Na rozdíl od prudce reaktivního OH^\bullet , který v roztoku migruje maximálně první jednotky nm (Saran et al. 1999), $\text{O}_2^{\bullet-}$ má za určitých podmínek (pH > 10, absence Fe) poločas rozkladu v řádu hodin. To mimo jiné umožňuje přípravu jeho zásobního roztoku (např. rozpuštěním KO_2) a komfortní realizaci experimentů, které s OH^\bullet nepřipadají v úvahu. Superoxid je ve vodném prostředí nereaktivní s organickými látkami (Bielski et al. 1985). V odborné sanační literatuře se vyskytuje řada prací garantovaných profesorem Richardem J. Wattsem, které přisuzují tomuto radikálu významné desorpční a degradační schopnosti vůči perchlorovaným alifátům v modifikovaném Fentonově systému (Teel a Watts 2002, Smith, Teel a Watts 2004, Watts et al. 2005, Smith, Teel, a Watts 2006, Furman et al. 2009, Howsawkung et al. 2010). Zmínění autoři dokládají na experimentálních datech hypotézu, že reaktivita $\text{O}_2^{\bullet-}$ s tetrachlormethanem (CCl_4) je zásadně ovlivněna přítomností spolurozpouštědla méně polárního než voda. Funkci spolurozpouštědla, které zpřístupní superoxid pro reakci s CCl_4 pomocí modifikace jeho solvatačního obalu, přitom může mít od koncentrace cca > 300 mM také H_2O_2 . Jedním z přínosů této dizertační práce je ověření a revize R. J. Wattsem deklarovaných experimentálních výsledků a tedy i jím navrženého reakčního mechanismu mezi superoxidovým radikálem a CCl_4 (kap. 3.3.2).

Konjugovaný pár $\text{O}_2^{\bullet-} / \text{HO}_2^\bullet$ vzniká v modifikovaném Fentonově systému, tedy v reakci H_2O_2 s Fe (III) (17). Reakce (18) popisuje acidobazickou rovnováhu $\text{O}_2^{\bullet-} / \text{HO}_2^\bullet$.

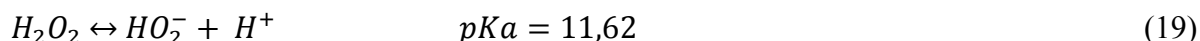


Obr. 4: Iniciační krok modifikované Fentonovy reakce

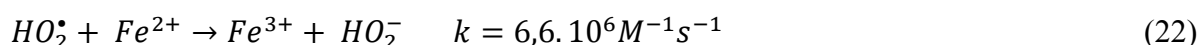
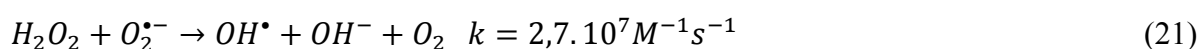
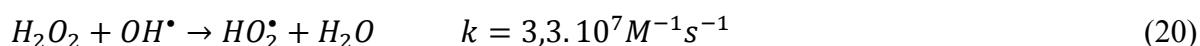


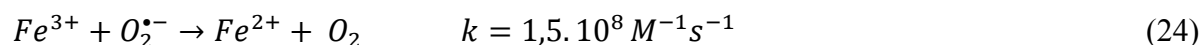
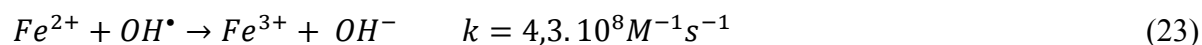
2.3.4.4 Ostatní radikálové formy kyslíku, propagační a terminační reakce

Jak již bylo naznačeno, v biomedicínské terminologii jsou za ROS označovány i peroxid vodíku a jeho konjugovaná báze hydroperoxid (H_2O_2 / HO_2^-).

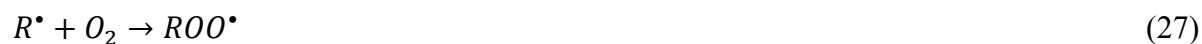


Důvodem je pravděpodobně to, že v biologických systémech jsou tyto dvě formy kyslíku přímým zdrojem ohrožení biomolekul (hydroxylovým radikálem). Ve Fentonových systémech využívaných pro in-situ sanaci podzemní vody jsou aplikované koncentrace peroxidu vodíku obvykle vyšší (2-12 %, Watts a Teel 2005), než v reaktorech provozovaných při AOP čištění odpadních vod. Proto se výraznější měrou uplatňují propagační reakce, vyvolané přebytkem H_2O_2 :





K propagačním reakcím patří také reakce s uhlovodíky, vedoucí ke vzniku peroxylových radikálů (obecná struktura $-R-O-O^{\bullet}$, reakce 18):



Peroxylové radikály jsou dalším zdrojem $O_2^{\bullet -}$ / HO_2^{\bullet} v řetězových reakcích, zatímco uhlovodíkový řetězec je derivatizován hydroxy nebo karboxy skupinou (Sonntag 2006).

Řetěz radikálových reakcí je ukončován spotřebou peroxidu, konkurenčními reakcemi s rozpuštěnými látkami a vzájemnou rekombinací ROS.

2.3.4.5 Kyslík

Produkci kyslíku se jako koncovému produktu řady probíhajících reakcí nelze při aplikacích H_2O_2 vyhnout. Sanační zásah proto musí počítat (ve smyslu aplikovaných koncentrací H_2O_2) s možností omezení propustnosti kolektoru ulpívajícími bublinami kyslíku a s odchodem O_2 komunikačními cestami mezi kolektorem a nesaturovanou zónou, resp. povrchem terénu. Tyto komunikační cesty představují nejen aplikační a pozorovací vrty, ale v případě sanací průmyslových areálů také podzemní inženýrské sítě. Zejména v případě tlakového zásahu může docházet k nekontrolované migraci kyslíku a těkavých složek kontaminace. Proto je doporučováno umožnit odchod O_2 z kolektoru řízeně a při obsahu těkavých kontaminantů odváděnou půdní vzdušinu filtrovat [5].

2.3.4.6 Optimalizace tvorby reaktivních částic

Peroxid vodíku se v prostředí kolektoru rozkládá i reakčními cestami, při nichž se radikály netvoří. Následující reakce způsobuje jeho největší ROS-neproduktivní spotřebu a je iniciována přítomností některých minerálů Mn, ferrihydritu a mikrobiálních enzymů katalázy a peroxidázy (Mikutta et al. 2005, Petigara, Blough, a Mignerey 2002):



Z fyzikálně chemických parametrů nejvýznamněji ovlivňují rychlost reakce (28) pH a teplota. Jelikož je reakce (28) exotermní, vzniká negativně zpětnovazební potenciál k nekontrolovanému růstu teploty až do úplné spotřeby peroxidu. Podle Arrheniovy rovnice pojí rychlostní konstanty všech reakcí s teplotou vztah:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Tímto mechanismem může dojít k rychlému uvolnění velkých množství tepla a kyslíku v krátkém časovém intervalu. Je zřejmé, že nekontrolovaný průběh spotřeby peroxidu může v případě přítomnosti masivní kontaminace těkavými organickými látkami vést až k rizikovým situacím, ať již kvůli vzniku výbušných směsí par organických látek a kyslíku nebo neočekávaným výronům plynů, které se na vyústění úzkoprofilových vrtů projevují jako gejzíry nebo výtoky pěny (MŽP ČR 2010).

Je tedy dostatek dobrých důvodů, proč průběh aplikace peroxidu vodíku detailně monitorovat a řídit dávkované množství především podle vývoje teploty v sanovaném kolektoru. Kromě toho je možné ovlivnit intenzitu reakce (28) přidavky stabilizátorů. Pod tímto termínem se rozumí rozpustné organické či anorganické látky, jejichž přítomnost v kolektoru vede ke zpomalení reakce (28). Většinou se nelze vyhnout současnému zpomalení ROS-produkujících reakcí a také částečnému spotřebování produkovaných ROS reakcemi se stabilizátory. Pozitivní dopad stabilizace peroxidu na prodloužení vzdálenosti, na kterou je porézním prostředím kolektoru transportovatelný, ale převažuje nad sníženou produkcí ROS a nad ztrátou části ROS v konkurenčních reakcích (Watts et al. 2007). Pomocí optimalizace dávkování stabilizátorů do aplikovaných roztoků, resp. snižováním jejich koncentrace až k nule, lze cíleně vyvolat nárůst teploty a produkci O_2 , pokud to charakter kontaminace a hydrogeologická situace vyžaduje. Touto cestou lze např. snížit viskozitu tuhých fází ropných látek tak, aby se staly čerpatelnými, stripovat těkavé látky nebo vynášet DNAPL tzv. airliftem (bublinami kyslíku) [5].

Zásadním původcem ROS-neproduktivního rozkladu peroxidu vodíku je pevná matrice kolektoru. Zákonitosti vlivu minerálních povrchů na způsob rozkladu peroxidu (ROS-produktivní versus ROS-neproduktivní) jsou aktuálním výzkumným tématem, protože heterogenní katalytické děje na fázových rozhraních hrají v prostředí kolektoru možná významnější roli, než homogenní katalýza v roztoku. Základní horninotvorné minerály

(křemen, živce, slídy,...) jsou dosud stranou zájmu vzhledem k jejich malému měrnému povrchu a také proto, že v prostředí kolektoru představují spíše jen „nosič“ pro srážení koloidů a biopovlaků. Prucek a Heřmánek (Prucek, Hermanek, a Zbořil 2009, Heřmánek et al. 2007) poukazují na to, že vedle všeobecně akceptované důležitosti měrného povrchu minerálů hraje zásadní roli také jejich krystalinita. To je parametr, který především u Fe a Mn prochází velkými změnami během stárnutí původně amorfních sraženin jejich oxidů (např. ferrihydrit → goethit). Studie věnující se tématu katalytické aktivity minerálů Fe a Mn při rozkladu peroxidu vodíku (Huang, Lu, a Chen 2001, Kwan a Voelker 2002, Watts a Teel 2005, Teel et al. 2007, Valentine a Wang 1998) je nutné pokládat pouze za první kroky v poznání účinků celého minerálního komplexu. K němu patří další velká skupina - sekundární jílové minerály (hlinitokřemičitany), jejichž úloha v rozkladu peroxidu vodíku je také velkou neznámou, stejně jako procesy krystalizace / rozpouštění těchto minerálů při aplikacích peroxidu, resp. stabilizovaného peroxidu.

K nejpoužívanějším anorganickým stabilizátorům peroxidu vodíku patří fosforečnany, jako organické stabilizátory jsou používány jednoduché (např. octová, citronová) i složité organické kyseliny (např. malonová nebo amino – polyoctové kyseliny jako EDTA) a cykloextriny (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011). Principy stabilizačního účinku těchto látek nejsou dosud precizně vysvětleny. U organických kyselin se jako pravděpodobný jeví mechanismus rozpouštění amorfních forem Fe a Mn a jejich komplexace. Účast takto komplexovaných kovů v redox cyklu s peroxidem vodíku je za určitých podmínek možná, komplexované kovy nejsou pro Fentonovu reakci „blokovány“ absolutně. Zde však hraje roli také stáří komplexů, neboť mají tendenci vytvářet klastry (polymerizovat, „zrát“ - Pierre a Gautier-Luneau 2000, Francis a Dodge 1993, Königsberger et al. 2000), takže jejich efektivita ve Fentonově cyklu je v čase proměnlivá. Přebytek stabilizátoru v roztoku také přináší další pozitivní účinek – brání srážení oxihydroxidů vynikajících z Fe(III) čerstvě vystoupivšího z Fentonovy reakce (10).

Zde je vhodné zmínit fakt, že kromě Fe jsou ROS-produktivní katalytické účinky vlastní i dalším přechodným kovům v rozpuštěné formě (např. Cu a Ru, Anipsitakis a Dionysiou 2004) a proto je důležitým faktorem selektivita komplexačních činidel vůči jednotlivým kovům a stabilita jednotlivých komplexů v prostředí s přítomností OH[•]. Medicínská literatura připisuje toxické působení zprostředkované produkcí ROS v lidském organismu celé řadě dalších kovů (Cr, Co, Cd, Pb, Zn - Jomova a Valko 2011).

Citronová kyselina je, jak naznačuje práce N. Quicchio (Quici et al. 2007) nebo R. G. Zeppa (Zepp, Faust, a Hoigne 1992), ve Fentonově systému poměrně rychle odbourávána. Podobně

byla studována také stabilita aminooctových kyselin (Höbel a Sonntag 1998, Sillanpää, Agustiono Kurniawan a Lo 2011). Souhrnně lze konstatovat, že rychlostní konstanty těchto látek s hydroxylovým radikálem jsou cca o dva řády nižší, než tytéž konstanty u cílových polutantů ($n \cdot 10^7$ vs $n \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). V reakčním roztoku by tudíž koncentrace organických stabilizátorů neměly řádově převyšovat koncentrace cílových polutantů, jinak by podíl organických stabilizátorů významně konkuroval polutantům v reakcích s OH^\bullet .

Současně s odbouráním původních komplexantů se ovšem na hřišti objevují další hráči – meziprodukty a koncové produkty jejich degradace, které mohou významně ovlivňovat probíhající reakce. Např. u amino – poly – octových kyselin to bývá kyselina octová. Podobné produkty oxidace – jednoduché organické kyseliny, aldehydy, ketony – se (díky ještě menším rychlostním konstantám s ROS) během aplikace peroxidu vodíku hromadí v kolektoru a po jejím ukončení představují organický substrát pro rekolonizaci mikroorganismy (vzhledem k vysokému prokysličení jde o aerobní společenstva). Dalším zdrojem tohoto typu látek jsou cílové organické polutanty a půdní organická hmota. Většina studií poukazuje pouze na částečnou mineralizaci až na CO_2 (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011), zbytek neodstraněného TOC v bilancích představují právě zmiňované organické kyseliny, aldehydy a ketony.

U přídatku organických komplexotvorných látek je možné poukázat na podobnost s činností mikroorganismů – řada z nich disponuje v případě nedostatku biodostupného Fe schopností produkovat sloučeniny, které stejně jako stabilizátory peroxidu rozpouštějí minerály Fe do vstřebatelné formy (Kraemer 2004). Řada těchto tzv. sideroforů je strukturně blízká citronové kyselině a aminooctovým kyselinám. Jak uvádí Engelmann (Engelmann et al. 2003), účinky organických komplexotvorných kyselin jsou podle podmínek prooxidační nebo naopak antioxidační.

Nízké pH potřebné pro klasickou Fentonovu reakci nebo jeho případné snížení může být realizovatelné u AOP, v kolektoru podzemních vod s sebou nese negativní aspekty, jako např. mobilizaci těžkých kovů obsažených v zemině. Proto je v současné sanační praxi představa infiltrace velkých objemů anorganických kyselin do kolektoru za účelem navození vhodných pH podmínek pro klasické Fentonovo uspořádání pokládána za nepřijatelnou a realizují se spíše modifikované postupy jakožto ohleduplnější k životnímu prostředí (MŽP ČR 2010).

2.3.4.7 Reaktivita ROS s organickými látkami a efektivita odbourávání cílových polutantů

Problematika reaktivity ROS, zejména hydroxylového radikálu, s půdní organickou hmotou, ať už přirozenou nebo kontaminující, je velice složitá. Interakce organických látek s ROS se

odvíjejí od jejich struktury (polarity), podstatnou roli ovšem hraje také způsob, jakým jsou cílové polutanty vázány na půdní sorpční komplex a jakou část jejich bilance v kolektoru tvoří NOM – vázaná frakce. Pro řadu cílových polutantů představuje forma vázaná na NOM hlavní položku v jejich bilanci v kolektoru. A právě forma vázaná na NOM bývá pro ROS nejhůře přístupná. Přímá úměra je pozorována mezi odolností kontaminace vůči ataku ROS a obsahem NOM a také dobou kontaktu kontaminace s NOM (stářím ekologické zátěže, Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011).

Je známo, že hydroxylový radikál jakožto specie s elektronovým deficitem (akceptor e^-) snadno reaguje především se strukturami elektron snadno uvolňujícími (donory). Z výše řečeného plyne vysoká reaktivita mezi hydroxylovým radikálem a aromatickými sloučeninami a uhlovodíky s polárními funkčními skupinami nebo s nenasycenými vazbami. Alifatické řetězce jsou vůči ataku $OH\cdot$ odolnější, ale přesto reálně probíhá jejich odbourávání, založené na krocích: 1. abstrakce vodíku, 2. tvorba peroxylového radikálu, 3. vznik alkoholu nebo aldehydu (poté, co peroxylový radikál eliminuje $O_2^{\cdot-} / HO_2^{\cdot}$). Platí nepřímá úměra mezi délkou uhlovodíkového řetězce a jeho přístupností pro atak hydroxylovým radikálem (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011). Polarita – hydrofobicita – organických látek (vyjádřená např. jejich rozdělovacím koeficientem oktanol/voda K_{OW}) a jejich forma (rozpuštěná/sorbovaná/NAPL) hraje klíčovou roli jak pro jejich přístupnost pro ROS, tak pro jejich reaktivitu s nimi. Obecně platí, že čím méně polární je cílový organický polutant, tím lépe je sorbován na půdní organickou hmotu a tím hůře je přístupný pro ROS a současně s ROS pomaleji reaguje. Význam přitom má celá reakční cesta původní organické látky – vznikající částečně oxidované meziprodukty mohou díky svým odlišným vlastnostem (efektu scavengingu, chelatace, tvorby organických radikálů a reaktivity) ovlivňovat probíhající oxidační procesy. Ačkoliv je téměř pravidlem, že vznikající produkty jsou snadno biodegradabilní a méně toxické, jejich identifikaci je vhodné věnovat pozornost. Vysoce oxidované organické látky mohou pro atak hydroxylového radikálu představovat problém. Kromě již zmíněných perchlorovaných methanů a ethanů lze jako příklad uvést práci autora Burbano (Burbano et al. 2005), která dokládá jen 32 % mineralizaci MTBE a masivní tvorbu produktů jako je tercbutylalkohol a aceton. I když jsou tyto produkty biodegradovatelné, vzhledem k jejich obdobné toxicitě jako má výchozí MTBE není v tomto případě in situ chemická oxidace sama o sobě dostačující sanační metodou.

Produkce hydroxylového radikálu v CHP systémech je použitelná k odbourávání téměř všech běžných polutantů tvořících staré ekologické zátěže: chlorovaných rozpouštědel (ethenů),

chlorbenzenů, fenolů, kresolů, chlorfenolů, nitrofenolů, PCB, BTEX, ropných látek, PAU i nitro- a aminosloučenin (Huling a Pivetz 2006).

Specifický efekt dvourychlostního rozběhnutí ROS produkujících reakcí byl pozorován u látek fenolické povahy (Lu, Chen, a Huang 2002). Počáteční nižší rychlost úbytku fenolických látek je dána omezeným zdrojem Fe^{2+} . Posléze dochází ke vzniku katecholů či hydrochinonů schopných tvorby komplexů s Fe^{3+} , ve které je Fe lépe přístupné přímé či nepřímé redukci na Fe^{2+} . V tomto případě by tedy odbourávání bez tvorby meziproduktů schopných redukce Fe(III) probíhalo velice pomalu, ve skutečnosti reakce nabývá po několika minutách potřebných ke tvorbě katecholů vysoké rychlosti a lze ji označit jako autokatalytickou.

Stejný efekt byl pozorován i v případě degradace PAU (Chen a Pignatello 1997), která je však paušálně méně efektivní (při vyjádření efektivity jako molárního poměru oxidant : polutant). Redukce Fe^{3+} na Fe^{2+} bývá limitujícím faktorem v cyklu tvorby hydroxylového radikálu. Řada autorů se proto soustředí na zodpovězení otázky, jak tento krok v reakčním sledu podpořit.

Zajímavé výsledky v tomto směru přinášejí např. práce Hulinga a Vioneho (Huling et al. 2001, Vione et al. 2004), které jako zdroj autoredukčně účinkujících benzendiolů/benzendionů identifikují rašelinnou složku půdní matrice resp. NOM.

2.3.4.8 Místně specifická omezení pro použití CHP a shrnutí rizik

Technologie in-situ chemické oxidace s využitím peroxidu vodíku je razantním sanačním instrumentem s celou řadou omezení a rizik, která musí být při jejím nasazení monitorována a minimalizována. Již ve fázi laboratorních testů, které mají být dle příručky MŽP (MŽP ČR 2010) nedílnou součástí všech aplikací této technologie, je nutné vyloučit spolkontaminaci těžkými kovy nebo přítomnost cílových polutantů odolných ataku ROS. Tato dvě omezení je nutno chápat jako vylučující pro potenciální nasazení CHP na dané lokalitě.

Druhou skupinou omezení jsou konkrétní hydrogeologické situace, např. odběr podzemní vody v blízkosti potenciální aplikace CHP pro účel její úpravy na vodu pitnou může vyžadovat ekonomicky náročná zajištění hydraulické izolovanosti místa aplikace CHP, která činí tuto metodu neproveditelnou. Dalšími podobnými komplikacemi, které se v reálné sanační praxi často vyskytují, jsou podzemní inženýrské sítě (riziko šíření roztoků či plynů preferenčními cestami), sanace ve výrobních areálech za provozu (riziko výronu plynů v budovách a omezená možnost distribuce roztoků), nedostatečná prozkoumanost sanovaného

území z hlediska kvality, resp. formy kontaminace (riziko přítomnosti dosud neidentifikovaných kontaminujících látek, resp. riziko dosud nezjištěného výskytu NAPL u organických polutantů). Problematická je také nehomogenita – přítomnost zajiřovaných, málo propustných poloh v jinak dobře propustném kolektoru bývá zdrojem rebound efektu. Méně propustné polohy zůstávají neprosycené aplikovanými roztoky a díky své vysoké sorpční kapacitě jsou zdrojem rozpouštění cílových polutantů po ukončení aplikace CHP. Tento efekt je nejsnáze omezen při použití penetračních sond jako infiltračních míst pro roztoky CHP. Ekonomika tohoto způsobu zásaku umožňuje realizaci husté sítě zasakovacích bodů.

Eliminace výše uvedených rizik je zodpovědností zhotovitelů sanačních prací. Do značné míry je relevanci těchto rizik možné odhadnout na základě pilotních terénních testů, kdy jsou projevy aplikace CHP sledovány na omezeném množství infiltrovaných roztoků (obvykle do 1 t H₂O₂).

Mobilizace těžkých kovů může při aplikacích CHP představovat riziko i v případech, kdy materiál kolektoru obsahuje pouze jejich přirozené koncentrace. Tomuto aspektu věnuje pozornost celá řada studií (např. Bennedsen et al. 2011, Monahan, Teel, a Watts 2005, Villa, Trovó, a Nogueira 2008) a dotýká se jej i tato dizertační práce.

V neposlední řadě je aplikace CHP technologií, při níž se nakládá s chemickými látkami, což obnáší dodržování speciálních dopravních, vodoprávních a bezpečnostní předpisů, jako i používání chemicky kompatibilních materiálů.

Mezi rizika sanačního využití ISCO pomocí CHP lze řadit i její technologické nezvládnutí, které může vést k neefektivnímu využití finančních prostředků bez dosažení cílových limitů sanace.

3. Praktická část

Níže popsané experimentální práce byly realizovány na TUL v laboratoři Výzkumného centra pokročilých sanačních technologií (ARTEC) při Fakultě mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, v chemické laboratoři fakulty přírodovědně – humanitní a pedagogické při TUL a během pracovní stáže v laboratoři analytické chemie na Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen.

Experimentální data v této dizertační práci pocházejí ze dvou zdrojů – jednak ze samostatné výzkumné činnosti, jednak z testů CHP na laboratorní a pilotní úrovni realizovaných ve spolupráci se společností Aquatest a.s., s jejímž souhlasem jsou publikována. Modelové lokality Farmak Olomouc, Spolchemie Ústí nad Labem a Slovnaft Košice byly vybrány pro sběr dat k dokumentaci těchto výzkumných cílů:

- **Ověření degradability cílových polutantů, screening tvorby rizikových produktů**

Degradabilita jednotlivých polutantů z modelových lokalit včetně potenciální tvorby stabilních rizikových produktů byla před laboratorním testováním CHP řešeršována. Pro všechny polutanty z modelových lokalit byly nalezeny studie deklarující odbouratelnost v CHP systémech. Pokud laboratorní testy realizované v rámci sanačních prací přinesly výsledky v rozporu s daty publikovanými pro dané cílové látky, byla degradabilita dále testována v přesně definovaných reakčních systémech, tj. bez přítomnosti zeminy z lokality, s modelovým polutantem uměle přidaným do demineralizované vody. Zvláštní důraz byl věnován ověření reakčního mechanismu avizovaného skupinou autorů okolo profesora R. J. Wattse (např. Teel a Watts 2002, Smith, Teel a Watts 2004).

V laboratorním měřítku byl také testován průběh kontaktu CHP roztoků s LNAPL z lokalit Farmak Olomouc a Slovnaft Košice, protože byl předpoklad, že k němu během pilotních zkoušek reálně dojde.

- **Ověření efektivity stabilizace peroxidu vodíku citronovou kyselinou a ověření vlivu teploty na stabilizované i nestabilizované reakční systémy**

Citronová kyselina byla vybrána k testování v CHP systémech jako snadno biologicky odbouratelný a nerizikový organický komplexant. Laboratorně byla ověřována především závislost rychlosti spotřeby H_2O_2 na její koncentraci v reakčních systémech. Během terénních testů se monitoring stabilizačního efektu koncentroval na teplotu jako indikátorový procesní parametr.

- **Ověření mobilizace toxických kovů a jejich migrace**

Tato problematika byla řešena jak pomocí laboratorní charakterizace vzorků zemin ze všech modelových lokalit, tak i v terénním měřítku odběrem vzorků v průběhu pilotních testů CHP na modelových lokalitách. Koncentrace TK v podzemních vodách byly sledovány v čase a z jejich vývoje v jednotlivých pozorovacích vrtech lze usuzovat na intenzitu mobilizace a transportu TK.

3.1 Metodika

3.1.1 Metodika testů

Pro laboratorní testy bylo zvoleno nejjednodušší – vsádkové uspořádání. Každá z testovaných kombinací dávek H_2O_2 , katalyzátorů a stabilizátorů byla připravena do několika skleněných reaktorů:

- Fyzikálně chemické parametry (pH, ORP, teplota) byly měřeny v otevřeném reaktoru.
- Pro monitoring těkavých polutantů byly použity buď:
 - reaktory vybavené portem pro instalaci sorpční trubičky, přes niž headspace prostor reaktoru volně komunikoval s atmosférou
 - nebo uzavřené vialkové reaktory. V tomto případě byly použitelné pouze koncentrace do cca 400 mM H_2O_2 , u nichž bylo experimentálně ověřeno, že nevedou k destrukci reaktoru přetlakem kyslíku.

Při využití sorpčních trubiček bylo použito probublání reaktoru dusíkem nebo kyslíkem při ukončení testu. Bilance odbourané kontaminace tak byla dána rozdílem sorčně zachycené kontaminace u kontrolních a reagujících vzorků. K definování vystripovaného podílu kontaminace byly nasazeny samostatné experimenty s variabilním objemem vyprodukovaného O_2 . Uzavřené uspořádání reaktorů bylo také nutné u testu s CCl_4 , kdy bylo potřeba zajistit koncentrace CCl_4 blízké hodnotám saturovaného roztoku, aby stripování CCl_4 mohlo být vyloučeno jako příčina detekce podlimitních koncentrací Cl^- .

Používány byly 3 typy reaktorů:

- 1000 ml reagenční lahev se skleněným zábrusem pro experimenty s kontaminací NEL,
- 250 ml lahev se šroubovacím uzávěrem a pryžovým septem s vnitřní teflonovou fólií,
- 20 ml skleněná vialka se šroubovacím uzávěrem a pryžovým septem s vnitřní teflonovou fólií.

Výhodou vialkových reaktorů byla možnost přímého stanovení TOL metodou GC/MS.

Pokud byla součástí reakční směsi pevná matrice kolektoru, byla tato před navázkou do reaktorů ručně homogenizována a sítováním zbavena zrnitostní frakce o velikosti nad 4 mm. Homogenizovaná zemina byla uchovávána v chladu a navažována s přirozenou vlhkostí. U takto zpracovaných vzorků byla dle ČSN ISO 11465 stanovena sušina, na niž byly přepočítány výsledky vyjádřené jako koncentrace vztažené na zeminu. Vzorky zeminy byly také charakterizovány sítováním na mokré cestě (síta Retsch s velikostmi ok 4 mm – 2 mm – 630 μ m – 200 μ m – 100 μ m – 63 μ m).

Při experimentech studujících kinetiku spotřeby H_2O_2 za vyšších teplot byly příslušné sady reaktorů umístěny do vodních lázní a reaktanty byly nadávkovány po ustálení teploty v reaktorech.

Speciálním typem reaktoru byla Dewarova nádoba v isoperibolickém kalorimetru, kde byla provedena část experimentů potvrzujících vlastnosti zeminy z lokality Spolchemie Ústí nad Labem.

Vsádky do reaktorů byly vypočítány z celkového objemu kapalné nebo pevné fáze a byly připravovány v podobě pevných navážek nebo roztoků v příslušné podzemní vodě nebo v demineralizované vodě. Peroxid vodíku byl dávkován jako poslední složka roztoků. Dávkování všech složek do reaktorů bylo prováděno bez zbytečných prodlení, aby se zabránilo ztrátám TOL. Ztráty TOL během nasazování testů byly nicméně sledovány kontrolními vzorky zásobních roztoků odebranými v průběhu nasazování testů. Kontrolní vzorky byly rovněž zařazeny pro sledování účinků jednotlivých reagentů nadávkováných samostatně. Další kontrolní vzorky byly zařazovány dle cíle dílčích experimentů tak, aby metodologicky podchytily potenciálně rušivé procesy (např. u testu cíleného na produkci chloridů byly přidány kontrolní vzorky s jejich definovaným obsahem, čímž bylo ověřeno, že chloridy přítomné při zahájení experimentu se v jeho průběhu netransformují na jiné produkty).

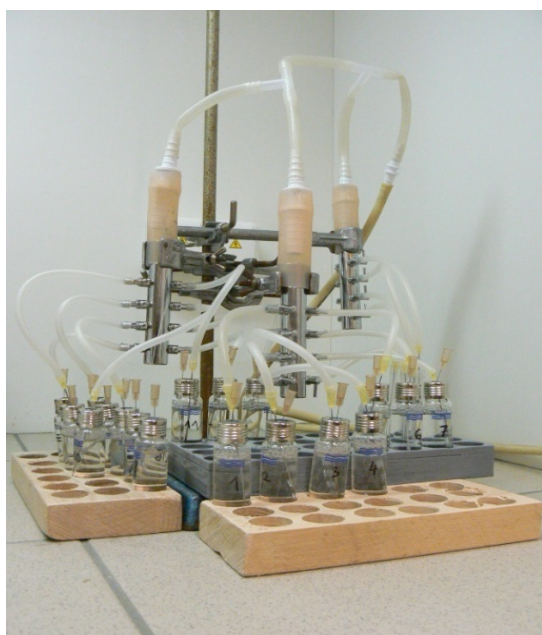
Vybrané experimenty byly realizovány v triplikátech pro možnost posouzení rozptylu hodnot sledovaných parametrů a homogenity zpracované zeminy.

Testy byly až na výjimky provedeny bez kontinuálního třepání, pouze po uzavření reaktorů byl jejich obsah jednorázově homogenizován ručním protřepáním.

Obr. 5: Ukázky používaných reaktorů



System v komunikaci s atmosférou přes sorpční trubičku



System bez přítomnosti kyslíku (pod proudem dusíku).



System srovnávající efekt úbytku TOL při stripování O_2 produkovaným z H_2O_2 a při absolutním stripování N_2 .

3.1.2 Analytika

3.1.2.1 Analytika kovů

Toxické kovy v reakčních roztocích byly společně s Fe a Mn stanoveny pomocí ICP-OES. Předúprava vzorků pro měření na ICP-OES spočívala ve filtraci přes celulóзовé stříkačkové filtry o velikosti pórů 0,45 μm . Vzorky z terénu byly ihned po odběru filtrovány (0,45 μm) přenosnou aparaturou a filtrát byl přidavkem 1 ml koncentrované HNO_3 zafixován na pH cca 2.

V případě stanovení mobilizovatelných TK, Fe a Mn v zemině předcházela filtraci a vlastnímu stanovení vyluhovací krok, kdy bylo definované množství zeminy extrahováno roztokem 0,1 M kyseliny askorbové v oxalátovém pufru o pH 3,25 (metodika dle Zeien 1995). Výsledky byly přepočítány na kg vysušené zeminy ($\text{kg}_{\text{suš.}}$). Obvykle byly TK stanoveny v rozsahu: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V a Zn.

3.1.2.2 Analytika aniontů

Anionty (především Cl^- jako indikátor degradace chlorovaných uhlovodíků) byly stanoveny iontovou chromatografií s vodivostní detekcí. Laboratorní vzorky s nízkým pH bylo pro tuto techniku nutno alkalizovat přidavkem NaOH a po vysrážení oxihydroxidů Fe (III) zfiltrovat (velikosti pórů 0,45 μm). Terénní vzorky byly uchovávány v chladu a analyticky zpracovány do 5-ti pracovních dnů.

3.1.2.3 Analytika H_2O_2

Pro stanovení peroxidu vodíku byl používán spektrofotometr a příslušná sada roztoků pro kyvety s automatickým načítáním čárového kódu. Alternativně byly tytéž reagentie připravovány laboratorně rozpuštěním 16 g molybdenanu amonného v 0,5 M kyselině sírové. Absorbance žlutě zbarveného peroxomolybdenanového komplexu byla měřena při 440 nm. Lineární regresní závislost byla získána v rozsahu 0,1 – 10 g/l H_2O_2 . Případná interference s podobně absorbujícími roztoky citronanu železitého byla řešena měřením na dvou vlnových délkách, z nichž jedna se rovnala isosbestickému bodu molybdenanu amonného a peroxomolybdatového komplexu (397 nm, Chai et al. 2004).

Jako nepřímá metoda sledování úbytku H_2O_2 byla použita aparatura Nanoiron pro měření objemů plynů produkovaných v reaktoru.

3.1.2.4 *Analytika organických látek*

Stanovení TOL

Těkavé organické látky (chlorbenzen, BTEX, CCl₄, CHCl₃, CIE) ve vodě byly stanoveny metodou GC/MS s využitím statické headspace agítace. Při stanovení z plynné fáze byly využity sorpční trubičky s aktivním uhlím, které byly extrahovány sirouhlíkem. V tomto případě byly nastříkovány kapalně vzorky extraktů. Podobný postup (extrakce vodných vzorků ethylacetátem a n-hexanem) byl aplikován pro screening zreagovaných roztoků na přítomnost organických produktů oxidace.

Kalibrováno bylo externě pomocí komerčních směsí analytických standardů. Separace probíhala na kapilární koloně VF-5ms a detektor byl provozován v režimu elektronové ionizace (70 eV) s potlačením molekulových fragmentů pocházejících z rozpouštědel.

Stanovení NEL

Pro stanovení NEL byl kompletní obsah reaktoru nejprve extrahován do PCE a po potřebném naředění byly stanoveny NEL pomocí infračervené spektrometrie (dle ČSN 75 7505).

Stanovení organických kyselin

Ke stanovení organických kyselin (kyseliny citronové a EDTA) byla využita HPLC s UV/VIS detekcí. Předúprava vzorků pro měření na HPLC spočívala ve filtraci přes stříkačkové filtry o velikosti pórů 0,45 µm.

3.1.2.5 *Měření fyzikálně chemických parametrů*

Fyzikálně chemické parametry (pH, ORP, teplota) byly měřeny přístroji WTW s příslušnými elektrodami. Pro terénní testy byly použity pH, ORP a tlakové dataloggery Geomon a sady teplotních čidel Dallas Semiconductors se sběrníci vlastní konstrukce (TUL).

Detailní vývoj teploty byl u vybraných experimentů sledován isoperibolickou kalorimetrií. Tato metoda umožňuje sledovat produkci nebo spotřebu tepla reagujícími roztoky díky tomu, že celý reaktor je tvořen Dewarovou nádobou, která je ponořena v přesně temperované lázni.

3.2 *Modelové lokality*

3.2.1 *Základní charakteristika*

Společným jmenovatelem modelových lokalit je jejich hydrogeologická situace: Jsou situovány na říčních terasách, kolektor podzemních vod je tvořen kvartérními říčními nezpevněnými sedimenty s generelně dobrou propustností, která je místně snížena

utříděnými jílovými polohami. Všechny tři modelové lokality byly dlouhodobě využívány pro průmyslovou výrobu, která také byla původcem masivních dotací kolektorů kontaminujícími organickými látkami z netěsných kanalizačních systémů a havarijních úniků. Ze zdrojových zón s přítomností NAPL se kontaminace rozšířila do rozsáhlých kontaminačních mraků s koncentrací cílových polutantů v řádech desítek až stovek mg.l^{-1} .

Situační schémata rozmístění vrtů v oblastech pilotních testů ukazují obr. 6 - 8, mapy širšího okolí jsou v přílohách 1 - 3. Pro všechny lokality je charakteristická hydrogeologická pozice kolektoru v říčních sedimentech, kdy se nejpropustnější polohy kolektoru nacházejí v blízkosti jeho báze a směrem k povrchu hydraulická propustnost kolektoru klesá. Při realizaci pilotních testů ve Spolechemii Ústí nad Labem a ve Slovnaftu Košice zajišťovala jedna skupina vrtů monitoring parametrů propustných vrstev kolektoru (řady vrtů RW, resp. MV) a druhá skupina vrtů umožňovala monitoring parametrů vod v nadložních vrstvách s vyšším obsahem jílu (řady vrtů AW, resp. BK).

3.2.1.1 Farmak Olomouc

Areál společnosti Farmak se nachází na severním okraji města Olomouce a je využíván pro chemickou a farmaceutickou výrobu od roku 1934. Na severu a severovýchodě sousedí areál se zemědělskými pozemky, za nimiž je situováno jímací území podzemní vody Černovír. Východní hranice areálu je rovněž hranicí pásma hygienické ochrany 2. stupně tohoto vodního zdroje. Na jihozápadním okraji Farmak sousedí s objekty obytné zóny, za níž protéká řeka Morava (cca 500 m od areálu). Domovní studny v obytné zóně jsou z kvůli kontaminaci podzemní vody z větší části zasypány. Lokalita je přitom součástí CHOPAV „Kvartér řeky Moravy“. Znečištění je vázáno na kvartérní hydrogeologický kolektor tvořený vrstvou fluvialních písčitých štěrků. Báze kolektoru se pohybuje cca 10 m p.t. a hladina podzemní vody okolo 5 m p.t. Zvodeň lze charakterizovat jako freatickou s přímou vazbou na hladinu řeky Moravy. Koryto řeky Moravy má v širší oblasti po většinu roku drenážní funkci, pouze za vyšších stavů hladiny v řece (jarní měsíce) dochází k lokální dotaci kolektoru. Koeficient filtrace se pohybuje řádově v $n \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Hydrogeologické poměry na lokalitě jsou ovlivněny vybudovanou podzemní těsnicí stěnou s tím, že směrem k řece Moravě je tato stěna otevřena. Jejím účelem je zabránit pronikání kontaminované podzemní vody z prostoru areálu směrem k jímacímu území Černovír. Monitoring realizovaný v průběhu sanačních prací prokazuje funkčnost podzemní těsnicí stěny.

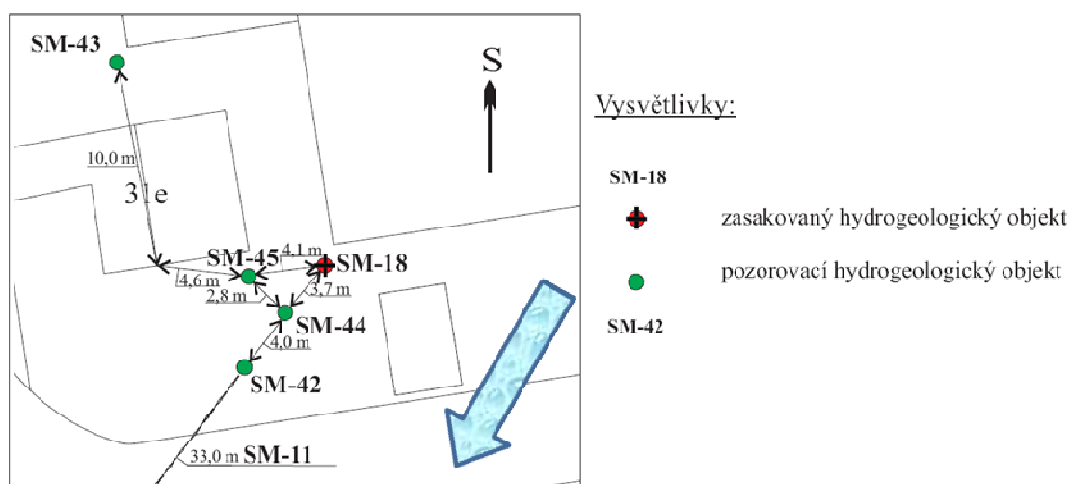
Podzemní voda kvartérního kolektoru je masivně znečištěna především toluenem a chlorbenzenem, v relativně menší míře amonnými ionty, benzenem, chlorovanými ethyleny,

krezoly a místně také methanolem a isopropanolem. Výskyt LNAPL je na lokalitě vázán na tři plošně nepříliš rozsáhlá místa.

Při zahájení sanace spočívaly práce na lokalitě v sanaci kontaminovaných stavebních objektů. Jejich náplní byla demolice základů budov, podzemních jímek a chemické kanalizace a odtěžba kontaminovaných zemin nenasycené zóny. V roce 2007 bylo zahájeno sanační čerpání kontaminovaných podzemních vod včetně LNAPL a venting. Vyčerpaná podzemní voda je čištěna stripováním a částečně zpětně zasakována do horninového prostředí pomocí zasakovacích vrtů, částečně je vypouštěna do řeky Moravy. Laboratorní testy pro případnou aplikaci ISCO CHP byly provedeny v roce 2007, pilotní test v roce 2008-9 a provozní sanace probíhá od konce roku 2011 (dosud neukončena).

Pilotní test na této lokalitě byl realizován dvouetapově v termínech 11.12.2008 – 14.12.2008 a 3.2.2009 – 6.2.2009. Aplikovaná množství činila 346, resp. 317 kg H_2O_2 (100 %), infiltrovaného jako 5 %, 7,5 % a 10 % roztok. Vzhledem k nízkým obsahům Fe na této lokalitě byl separátním potrubím dávkován roztok $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a kys. citronové v celkových množstvích 28,9, resp. 4,8 kg. Přítomnost Fe (II) v dávkovaných roztocích zásadním způsobem ovlivnila průběh pilotního testu, H_2O_2 byl exotermicky spotřebován v bezprostřední blízkosti aplikačního vrtu za současného uvolnění velkých objemů kyslíku. Zasakování bylo provedeno do vrtu SM – 18, tedy v jiné oblasti, než odkud pocházely vzorky pro laboratorní test. K této změně došlo kvůli poklesu koncentrací toluenu a chlorbenzenu ve vrtech dříve vytipovaných pro pilotní testy. Naopak nově vyhloubený vrt SM – 18 zastihl LNAPL toluenu (66 %) s chlorbenzenem (33 %) a monitoring chování zbytkové LNAPL při kontaktu s CHP se stal jedním z cílů pilotního testu. Maximum LNAPL bylo před zahájením pilotního testu odstraněno čerpáním. Kvůli takto masivní přítomnosti těkavých polutantů byl součástí technologie při pilotním testu venting vrtů SM – 18, SM – 42, SM – 44 a SM – 45 a čištění odsávaného půdního vzduchu na filtru se sorbentem. Pilotní zásak tedy probíhal do prostředí s neznámou úrovní koncentrací mobilizovatelných TK.

Obr. 6: Schéma a foto prostoru pilotní aplikace CHP na lokalitě Farmak Olomouc



3.2.1.2 Spolchemie Ústí nad Labem

Spolek pro chemickou a hutní výrobu byl v areálu dnešní Spolchemie Ústí nad Labem založen již v roce 1856. Ve své historii byl tento subjekt předním evropským výrobcem jak v anorganické chemii, tak postupně i v oblasti výroby organických barviv, syntetických pryskyřic a dalších organických výrob. V letech 1965 až 1996 byla v areálu Spolchemie provozována jednotka pro výrobu chlor – fluorovaných uhlovodíků (též označovaných freony nebo výrobním názvem ledony).

Podzemní voda proudí do prostoru zájmového kontaminačního mraku 5 – pod bývalou výrobní jednotkou ledonů – již ovlivněná provozem amalgámové výroby chloru (vysoké koncentrace chloridů) a bývalým provozem na výrobu wolframových vláken (zvýšené koncentrace wolframu). Hydrogeologické podmínky na lokalitě mohou být popsány následovně: Bází kvartérního kolektoru jsou terciérní jíly, vyskytující se v hloubce 13 – 15 m p.t. Kolektor samotný je tvořen čtvrtohorními fluvialními a deluviofluvialními sedimenty bazických hornin s příměsí křemene. Ustálená hladina podzemní vody je okolo 3,5 m p.t. Propustnost je vyšší v hlouběji uložených částech kolektoru (k_f okolo $n \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$), zatímco mělké polohy mají $k_f n \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ a méně.

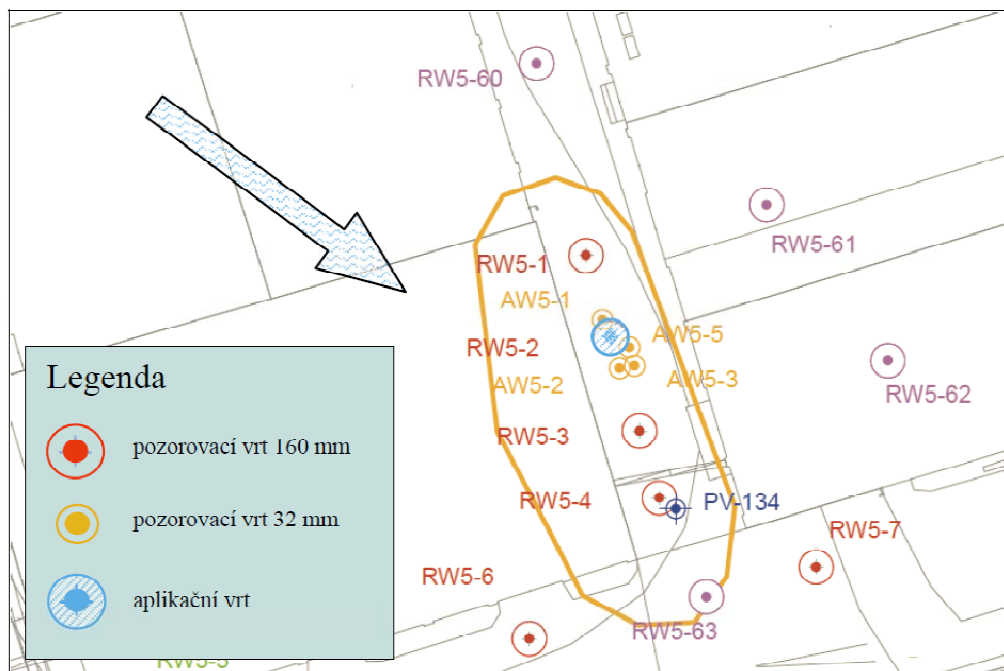
Chemismus podzemní vody je silně ovlivněn desítkami let průmyslových úniků. Obsahem anorganických složek vyhovuje podzemní voda definici solanky (obsah Cl^- mezi 10 a 40 g/l, SO_4^{2-} a Fe až 1 g/l, W a Zn až desítky mg/l). Rozhodnutí ČIŽP pro tento kontaminační mrak upravuje jako sanační cíle koncentrace chlorovaných methanů a chlorovaných ethenů. Podzemní voda však obsahuje rovněž vysoké koncentrace freonů, zejména trichlorfluormethanu (ledon 11) a trichlortrifluorethanu (ledon 113), jak bylo zjištěno během laboratorních testů CHP.

Sanační práce začaly v oblasti kontaminačního mraku 5 v roce 2006 s využitím sanačního čerpání, čištění a zpětného zásaku vyčištěné podzemní vody. Jako prevence proti srážení oxidů železa v sanační technologii a zasakovacích vrtech je prováděna úprava čerpané vody komplexací rozpuštěného železa přidavkem EDTA. Vzhledem k recirkulaci čerpané vody je prostor kolektoru mezi zasakovacími a čerpacími vrty dlouhodobě promýván roztoky s obsahem EDTA. Laboratorní i pilotní test aplikace CHP byly provedeny během roku 2010, provozní sanace probíhá od srpna roku 2012 (dosud neukončena).

Pilotní test na této lokalitě byl realizován v termínech 23.3.2010, 21. – 22.4.2010 a 11. – 12.5.2010. Aplikovaná množství činila v jednotlivých etapách 33, 167 a 133 kg H_2O_2 (100 %), infiltrovaného jako 4 – 7 % roztok. Na doporučení z laboratorních testů bylo pro katalytický rozklad H_2O_2 využito pouze autochtonní Fe. Za účelem stabilizace H_2O_2 byla do infiltračních roztoků dávkována citronová kyselina v množství 0 – 10 g.l^{-1} (celkem 25 kg). Zasakování bylo provedeno do vrtu RW5 – 2. Podobně jako na lokalitě Farmak Oloumouc byl v aplikačním vrtu předpoklad pro výskyt volné fáze těkavých látek (v tomto případě DNAPL), a proto byl součástí technologie při pilotním testu venting vrtů RW5 – 1, RW5 – 2 a RW5 – 3. Odsávaný půdní vzduch byl čištěn na filtru s aktivním uhlím. Pozorovací vrty řady RW byly odvrtny jako hydrogeologicky úplné (až na bázi kolektoru cca 14 m p.t.),

zatímco úzkoprofilové vrty řady AW jsou ukončeny v méně propustných jílových partiích kolektoru cca 8 m p.t.

Obr. 7: Schéma a foto z prostoru pilotní aplikace CHP ve Spolchemii Ústí nad Labem



3.2.1.3 *Slovnaft Košice*

Areál bývalého skladovacího a distribučního terminálu společnosti Slovnaft je situován v Košické kotlině na levém břehu řeky Hornád. V sousedství se nachází poměrně hustá zástavba skladových ploch. Provoz terminálu byl po cca 50-ti leté historii ukončen v roce 1997.

Pro kvartérní sedimenty Hornádu je typické střídání štěrkových teras a jílových mezivrstev. Báze kolektoru je k zastižení v cca 10 m p.t. Hladina podzemní vody vykazuje podle srážkových úhrnů přirozený rozkvy až 1,6 m, obvykle se nachází okolo 7 m p.t. Směr proudění podzemních vod se místně liší od generálního podle polohy jílových izolátorů. Průměrné hodnoty koeficientu filtrace se pohybují v rozmezí cca $7,5 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ až cca $3,8 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

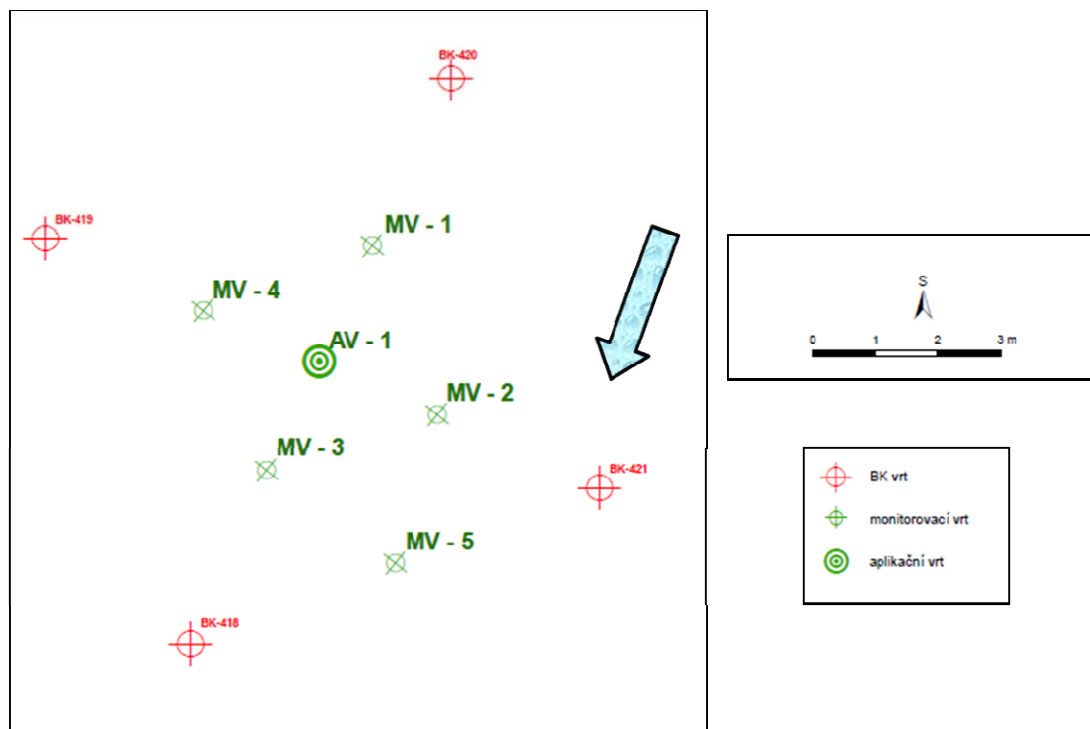
Úniky ropných látek z potrubních rozvodů vedly k masivní kontaminaci kolektoru podzemních vod NEL a BTEX, které byly na lokalitě zjištěny také v podobě LNAPL.

Jako obvykle spočívaly prvotní sanační práce v likvidaci zdrojových zón kontaminace v blízkosti bývalých netěsných stavebních objektů. Od roku 2008 postupovala sanace pomocí čerpání podzemních vod a LNAPLs navazující bioremediací jak v in-situ tak po odtěžbě v ex-situ on-site provedení. Mikrobiální procesy byly rovněž využívány v bioreaktoru k likvidaci ropných látek z čerpané podzemní vody. Přes výrazná množství odstraněných látek se ještě i v roce 2010 vyskytovaly oblasti s LNAPL na hladině podzemní vody. V průběhu roku 2011 byly realizovány všechny tři etapy CHP – laboratorní, pilotní i provozní v plném měřítku, která probíhá doposud.

Pilotní test na této lokalitě byl realizován v termínu 8. – 9.6.2011. Aplikováno bylo množství 667 kg H_2O_2 (100 %), infiltrovaného jako 5 a 10 % roztok. Na doporučení z laboratorních testů bylo pro katalytický rozklad H_2O_2 využito výhradně autochtonní Fe. Za účelem stabilizace H_2O_2 byla do infiltračních roztoků dávkována citronová kyselina v koncentraci 1 g.l^{-1} (celkem 5 kg) nebo citronan sodný v koncentraci 1 g.l^{-1} (celkem 5 kg). Zasakování bylo provedeno do vrtu AV – 1. Na této lokalitě obsahovala kontaminace pouze minimum těkavých organických látek (BTEX), převládající byly ropné látky stanovené jako NEL. Odsávání půdního vzduchu zde nebylo provozováno. Na rozdíl od lokalit Farmak Oloumouc a Spolchemie Ústí nad Labem se místo pilotní aplikace nacházelo ne v rostlých zeminách, ale na ploše částečné odtěžby kontaminovaných zemin k hladině podzemních vod. Odtěžené zeminy byly po biodegradaci on-site zpětně navezeny do stavební jámy. Jak se ukázalo během pilotních testů, odtěžba nepostihla všechny masivně kontaminované zeminy, neboť na hladině podzemní vody v pozorovacích vrtech řady MV se objevila LNAPL. Pozorovací vrty řady

MV byly odvrtny v rámci pilotní zkoušky jako hydrogeologicky úplné (až na bázi kolektoru cca 10 m p.t.), zatímco vrty řady BK pokrývají plochu po odtěžení zemin v pravidelné čtvercové síti pro účel aplikace roztoků podporujících biodegradaci NEL a jsou vyhloubeny pouze do cca 7,5 m p.t.

Obr. 8: Schéma a foto pilotní aplikace CHP na lokalitě Slovnaft Košice



Tabulka 3: Základní charakteristiky modelových lokalit

	Farmak Olomouc	Spolchemie Ústí n. L.	Slovnaft Košice
proudění v kolektoru	průlinové	průlinové	průlinové
prům. k_f	$n \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$	$n \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$	$n \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$
báze kolektoru	10 m p.t.	14 m p.t.	10 m p.t.
hladina podzemní vody	5 m p.t.	3,5 m p.t.	7 m p.t.
cílové polutanty	toluen, chlorbenzen	CIM, CIE, freony	NEL, BTEX
NAPL	ano	ano	ano
sanační metody	čerpání, promývání, venting	čerpání, promývání	čerpání, biodegradace
zahájení sanace	2007	2006	2008
laboratorní test	2007	2010	2011
pilotní test (rok/kubatura $\text{H}_2\text{O}_2 30 \%$)	2008 - 2009/2 m^3	2010/1 m^3	2011/2 m^3
zahájení provozní sanace CHP	2011	2012	2011

3.2.2 Charakteristika zemin (pro laboratorní testy)

Pro laboratorní testy byly na jednotlivých lokalitách odebrány reprezentativní vzorky zemin v oblastech, kde byla plánována realizace pilotních testů. Tabulka 4 zobrazuje obsahy TK a Fe obsažených v zeminách po jejich homogenizaci a zbavení zrnitostní frakce nad 4 mm. V tabulce 5 je přehled kontaminujících látek ve stejných vzorcích zeminy.

Tabulka 4: Zeminy - obsah mobilizovatelných toxických kovů a Fe

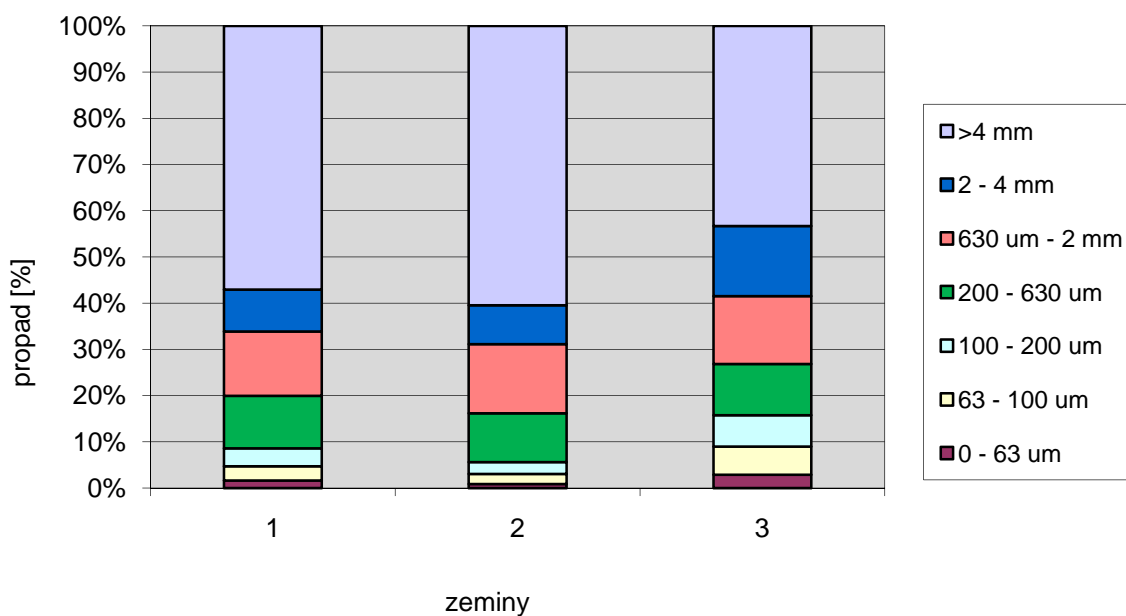
mobilizovatelné kovy ($\text{mg.kg}^{-1}_{\text{suš.}}$)	Farmak Olomouc			Spolchemie Ústí n. L.			Slovnaft Košice
	1	2	3	1	2	3	1
Cd	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Be	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Mo	-	-	-	3,5	1,0	1,4	0,4
As	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	1,6	5,2	2,2
Co	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cu	0,4	0,4	3,2	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Cr	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	1,5	1,7	0,9
Ni	<0,02	<0,02	2,6	1,0	<0,02	0,5	8,1
Zn	0,2	0,2	12,6	56,4	9,2	9,9	5,2
Pb	<0,02	<0,02	0,2	<0,02	<0,02	<0,02	4,0
V	0,2	0,2	0,2	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Fe	52,4	51,2	570	1 023,3	1 241,4	775,0	1 360,0

Tabulka 5: Zeminy - obsah organických polutantů

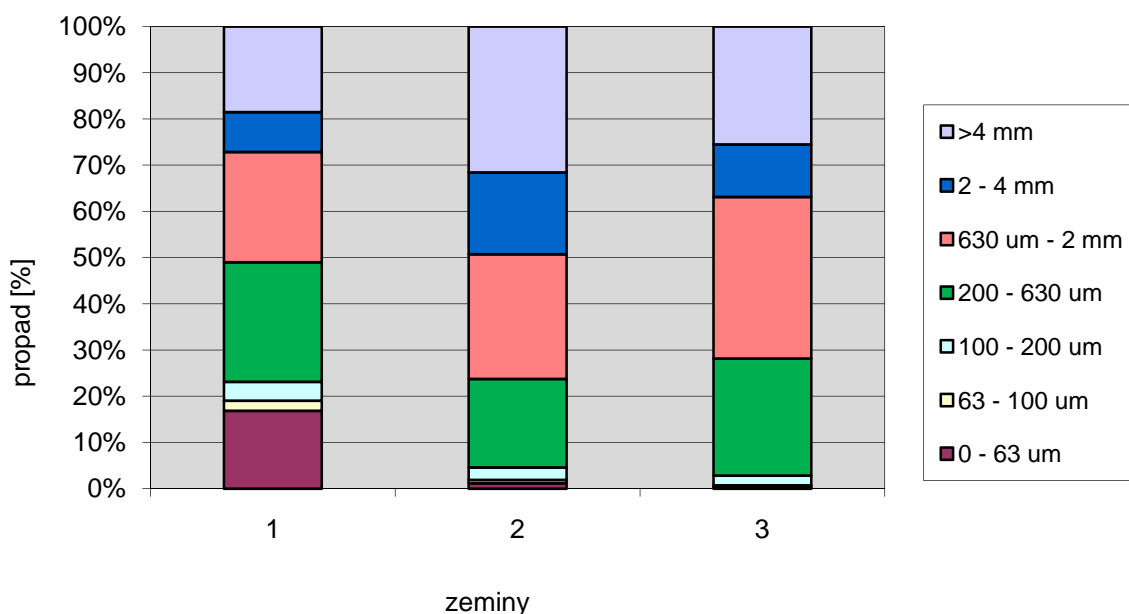
Cílové polutanty ($\mu\text{g.kg}^{-1}_{\text{suš.}}$)	Farmak Olomouc			Spolchemie Ústí n. L.			Slovnaft Košice
	1	2	3	1	2	3	1
krezoly	1 580	383	1 890	-	-	-	-
toluen	231 000	49 500	355 000	-	-	-	-
trichlormethan	-	-	-	423 000	121 000	58200	-
tetrachlormethan	-	-	-	1 161 000	2 230 000	996 000	-
1,2-cis DCE	6 560	190	110 000	-	-	-	-
trichlorethen	18 400	230	733 000	200	1 100	300	-
tetrachlorethen	87	< 50	343 000	749 000	1 116 000	662 000	-
chlorbenzen	116 000	1 550	101 000	-	-	-	-
NEL	-	-	-	-	-	-	2 597 000

Zrnitostní složení vzorků zemin odebraných na modelových lokalitách v místě předpokládané realizace pilotních testů CHP ukazují grafy 5,6 a 7.

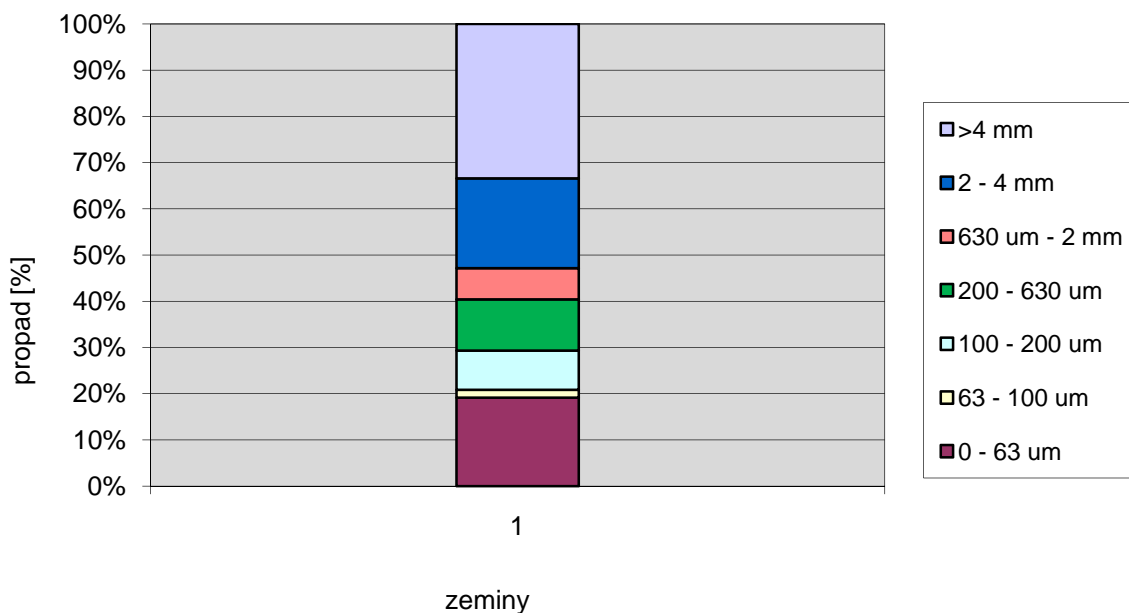
Graf 5: Zrnitostní složení zemin z lokality Farmak Olomouc



Graf 6: Zrnitostní složení zemin z lokality Spolchemie Ústí nad Labem



Graf 7: Zrnitostní složení zeminy z lokality Slovnaft Košice



Na lokalitě Farmak Olomouc byly vzorkováním zastiženy dobře propustné partie kolektoru s dominujícím podílem frakce štěrku a nízkým zastoupením jemné jílové frakce. Tomu odpovídá i nízký celkový obsah mobilizovatelného Fe. Vzorek 3, obsahující vyšší podíly

jemných frakcí, obsahoval také více TK a Fe (a organické kontaminace – tab. 5). Nicméně se jedná o antropogenně neovlivněné hodnoty.

Podobná situace – vysoký podíl jemných frakcí u jednoho ze vzorků doprovázený vyššími koncentracemi TK a Fe – byla sezeminami z lokality Spolchemie Ústí nad Labem. Inspekce odstavené výrobní jednotky pro wolframová vlákna, která proběhla u příležitosti pilotních testů CHP na lokalitě, ukázala možnost zátěže kolektoru wolframanem amonným. Proto byla mimo rámec sanačních aktivit zpětně ověřována kontaminace zemin wolframem. Práce Ing. Kakosové (Kakosová et al. 2010) zdokumentovala vysoké obsahy W a Zn v dalších vzorcích zemin z lokality až do hodnot $600 \text{ mg.kg}^{-1}_{\text{suš.}}$. Toxicita Zn je v kontrastu s jeho esencialitou a Zn má po Fe a Mn nejvyšší přirozené obsahy v zeminách, čemuž odpovídají i vysoké limitní koncentrace ve vodách (např. 5 mg/l pro pitnou vodu). Ty jsou navíc dány organoleptickým působením Zn spíše než jeho toxicitou. Původ Zn na lokalitě zůstává otevřenou otázkou, protože zjištěné obsahy jsou pouze 6x vyšší, než udává literatura pro zeminy s jílovou složkou (Pitter 1999). Na druhou stranu jako katalyzátor v technologii výroby freonů byl používán ZnCl_2 , takže antropogenní původ Zn je možný. Pro wolfram nejsou aktuálně definovány limitní obsahy, protože dosud existuje minimum poznatků o jeho toxicitě. V některých pracích však byla předložena závažná podezření o souvislosti expozice wolframu s výskytem leukémie (Koutsospyros et al. 2006, Nikolay 2010, Strigul, Koutsospyros, a Christodoulatos 2010). Současná úroveň poznání a legislativy neumožňuje přijetí žádných opatření pro redukcí rizik pocházejících z kontaminace wolframem. Materiály pocházející z demolice výrobní jednotky freonů a wolframových vláken a z následné odtěžby kontaminovaných zemin nesaturované zóny byly nicméně likvidovány oprávněnou firmou uložením na skládku nebezpečných odpadů.

Vzhledem k tomu, že práce prof. Sedlaka (Lee a Sedlak 2009) naznačila možnou katalytickou aktivitu W v CHP a vzhledem k jeho významnému zastoupení na lokalitě byl realizován jednoduchý kontaktní test. Roztok 1mM wolframanu amonného v kontaktu s 300 mM H_2O_2 neprodukoval žádný O_2 – tímto výsledkem bylo prokázáno zanedbatelné katalytické účinkování W v CHP a další experimentální práce v této oblasti nebyly realizovány.

Vedle přítomnosti chlorovaných methanů a ethenů (viz tab. 5) je nutné předpokládat, že zeminy byly podobně intenzivně kontaminovány také freony (především CFC 11, CFC 12, CFC 113). Píky těchto látek byly ve vzorcích zemin pouze identifikovány hmotnostní spektrometrií dle knihovny NIST. Na masivní kontaminaci zemin lze usuzovat z analýz podzemní vody provedených později během laboratorního testu (viz kap. 3.3.2.1).

Zemina z lokality Slovnaft Košice byla chudá na střední zrnitostní frakce (písek a prach) a bohatá na jemné a nejhrubší frakce. Obsahovala nejvíce mobilizovatelného Ni, Pb a Fe, ale hodnoty koncentrací těchto kovů neindikovaly jejich antropogenní původ vázaný na průmyslovou aktivitu na lokalitě.

Pro laboratorní testy (kap. 3.3.) byly použity zrnitostní frakce zemin < 4 mm.

3.3 Odbourávání cílových polutantů a tvorba meziproduktů

Odbourání organických polutantů je primárním cílem in-situ aplikace CHP na kontaminovaných lokalitách. Testování degradability cílových polutantů ale hraje při množství studií publikovaných na toto téma stále menší úlohu v laboratorní etapě testování CHP pro sanační využití. Cíl laboratorních testů se posouvá spíše k otázkám efektivity spotřeby H_2O_2 , kterými se zabývá kap. 3.4. Níže popsány výsledky s degradabilitou CCl_4 ale ukazují, že ne všechny rešeršně doložené reakční mechanismy musí být nutně platné. A to zejména v případě, kdy předpokládané reakční mechanismy nejsou podloženy kinetickými studiemi s výstupy v podobě konkrétní rychlostní konstanty odbourávání cílových látek v definovaném reakčním systému.

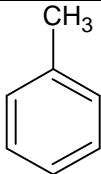
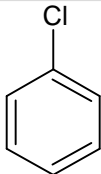
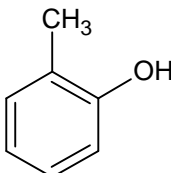
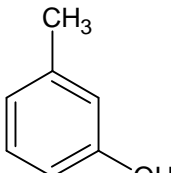
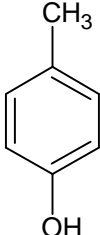
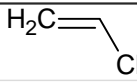
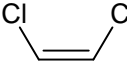
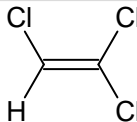
Problematika degradability výchozích polutantů navíc nekončí jejich odstraněním, podstatný je celý reakční mechanismus včetně vznikajících meziproduktů a koncových produktů reakcí. Screening reakčních systémů na potenciálně rizikové vedlejší produkty proto patří mezi žádoucí činnosti v průběhu laboratorní etapy testování CHP. Dalším důvodem pro zařazení monitoringu meziproduktů je fakt, že pro většinu sanovaných průmyslových areálů není k dispozici detailní historie nakládání s chemickými látkami. Přítomnost dosud neidentifikovaných chemikálií může ovlivňovat probíhající CHP a vést k tvorbě nežádoucích reakčních meziproduktů a produktů. Screening reakčních roztoků pro neznámé analyty byl zařazen vedle rutinní analytické postupy během testů pro lokality Farmak Olomouc a Spolchemie Ústí nad Labem a postihoval jak možné neidentifikované složky kontaminace, tak sekundární produkty reakcí.

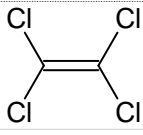
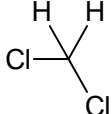
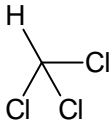
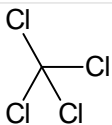
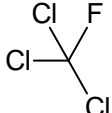
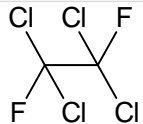
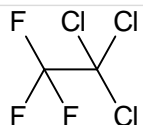
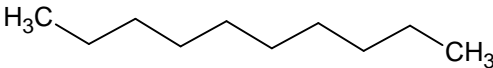
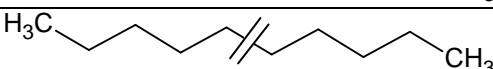
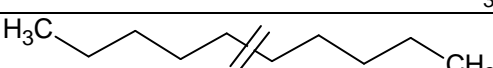
Na modelových lokalitách se setkáváme se třemi druhy cílových organických látek. Do první skupiny patří polutanty dobře odbouratelné hydroxylovým radikálem, s rychlostní konstantou $k_{OH} = n \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (chlorbenzen, toluen, krezoly, chlorované etheny). Jako meziprodukty adice hydroxylového radikálu na $C=C$ dvojnou, resp. aromatickou vazbu, vznikají jejich hydroxyderiváty: Chlorfenol (z chlorbenzenu – např. Sedlak a Andren 1991), krezoly (z toluenu – např. Huling et al. 2011), methyldihydroxybenzeny (z krezolů – např. Kavitha a Palanivelu 2005), a chloroctové kyseliny (z chlorovaných ethenů – např. Schröder et al. 2003, Hoekstra 2003). Další reaktivita monohydroxylovaných produktů s hydroxylovým

radikálem je paušálně menší, stále však dostatečná pro typický časový rámec in situ aplikací CHP (hodiny – dny do jejich odbourání z reakčních roztoků). Mineralizace, stanovená jako molární podíl uhlíku transformovaného na CO₂ se pohybuje mezi 40 a 80 %. Zbývající uhlík končí v reakčních systémech ve formě jednoduchých organických kyselin (octová, šťavelová), které s hydroxylovým radikálem reagují jen pomalu ($k_{OH\cdot} = n \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Tyto cílové kontaminanty jsou tedy za předpokladu fungující aktivace rozkladu H₂O₂ vedoucí k produkci OH \cdot odbourávány, čímž je naplněn hlavní smysl použití CHP. Níže prezentovaná data (kap. 3.3.1.) z laboratorních testů se vzorky z lokality Farmak Olomouc slouží pro ověření informace o odbouratelnosti cílových látek. Součástí laboratorních testů byl také screening přítomnosti tepelně stabilních reakčních meziproductů. Tedy látek separovatelných plynovou chromatografií a identifikovatelných hmotnostní spektrometrií. (Screening nebyl prováděn technikou LC/MS, která je vhodná k identifikaci polárnějších a tepelně nestabilních organických látek, tedy typických netoxických koncových produktů oxidace).

Struktura cílových polutantů a další informace o nich jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6: Struktura, cas, $k_{OH\cdot}$ a Henryho konstanta cílových polutantů

cílový polutant	struktura	cas	$k_{OH\cdot}$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Henryho konstanta *** $\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$
toluen		108-88-3	$3,0 \cdot 10^{9*}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
chlorbenzen		108-90-7	$5,6 \cdot 10^{9**}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
krezoly (ortho, meta, para)	  	95-48-7 108-39-4 106-44-5	$1,1 \cdot 10^{10**}$ nejdou data $1,2 \cdot 10^{10**}$	$1,2 \cdot 10^3$ $1,4 \cdot 10^3$ $2,5 \cdot 10^3$
vinylchlorid (VC)		75-01-4	$1,2 \cdot 10^{9**}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
1,2-cis DCE		156-59-2	nejdou data	$2,4 \cdot 10^{-1}$
trichlorethen (TCE)		79-01-6	$3,3 \cdot 10^{9**}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$

perchlorethen (PCE)		127-18-4	4,9.10 ^{8**}	5,9.10 ⁻²
dichlormethan		75-09-2	9,9.10 ⁷	3,6. 10 ⁻¹
chloroform (trichlormethan, CHCl ₃)		67-66-3	5,0. 10 ^{6*}	2,5.10 ⁻¹
tetrachlormetan (CCl ₄)		56-23-5	< 2,0.10 ^{6*}	3,4.10 ⁻²
CFC 11		75-69-4	nejsou data	1,2.10 ⁻²
CFC 112		76-11-9	nejsou data	1,0.10 ⁻²
CFC 113		76-13-1	nejsou data	2,0.10 ⁻³
zástupci NEL:				
dekan (C ₁₀ H ₂₂)		124-18-5	nejsou data	2,1.10 ⁻⁴
eicosan (C ₂₀ H ₄₂)		112-95-8	nejsou data	3,1
tetrakontan (C ₄₀ H ₈₂)		4181-95-7	nejsou data	nejsou data
*	(Bennedsen 2011)			
**	(http://kinetics.nist.gov/solution/)			
***	(Sander 1999, hodnota z nejaktuálnější studie)			

Výrazně komplikovanější je situace se druhou skupinou cílových polutantů – nepolárních ropných látek (NEL). Narozdíl od první skupiny cílových látek je u alifatických uhlovodíků reakčním mechanismem s OH[•] nikoliv adice, nýbrž abstrakce H. Přes alkylové a alkylperoxylové radikály jsou původní uhlovodíkové řetězce derivatizovány hydroxylovými a karbonylovými skupinami. Sledování kinetiky je u ropných látek komplikováno složitostí jejich směsí, které v jednotlivých frakcích obsahují stovky až tisíce chemických individuů. Proto se NEL stanovují skupinově jako C₁₀-C₄₀ a existuje tak minimum údajů o reaktivitě individuálních alifatických uhlovodíků s OH[•]. Uhlovodíky s delšími řetězci jsou navíc nepolární a tudíž za standardních podmínek velmi omezeně rozpustné ve vodě. Složení NAPL

nepolárních uhlovodíků se v prostředí kolektoru nebo nesaturované zóny různí podle stáří jejich úniku. S rostoucím stářím je NAPL ochuzována o těkavější, rozpustnější a biodegradovatelnější složky. V úspěšné sanaci starých NAPL motorové nafty (případ lokality Slovnaft Košice) se vedle radikálových degradací uplatňují principy:

- termálně zvýšené rozpustnosti a snížené viskozity (aplikace CHP je směřována k produkci tepla, nutné je současné sanační čerpání a separace NAPL)
- chemicky zvýšené rozpustnosti (produkty primárního ataku hydroxylového radikálu na uhlovodíkové řetězce jsou strukturou a vlastnostmi blízké povrchově aktivním látkám – mohou zprostředkovávat další rozpouštění NAPL, typická je tvorba pěny při odchodu bublin kyslíku z reakčního systému, viz též práci Ndjou'ou a Cassidy 2006)

Efektivita odbourání NEL se v publikované literatuře pohybuje od 30 % u nerafinované ropy (Millioli, Freire, a Cammarota 2003) přes 50 % u naftové / kerosínové frakce (Kong, Watts, a Choi 1998) k >90 % u čisté naftové frakce (Watts a Dilly 1996). Mineralizace přitom může dosahovat pouze několik jednotek % z přítomného uhlíku, což dále nasvědčuje masivní tvorbě nereaktivních povrchově aktivních produktů. Efektivita odbourávání NEL byla sledována během laboratorních testů CHP pro lokalitu Slovnaft Košice, kap. 3.3.3.1.

Poslední skupina cílových perzistentních látek (lokalita Spolchemie Ústí nad Labem) je charakteristická minimální reaktivitou s OH^\bullet ($k_{\text{OH}} < n \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) a jedná se o tetrachlormethan, chloroform a freony. CCl_4 představuje zástupce stabilních perchlorovaných derivátů uhlovodíků, které jsou díky symetrické molekule a vysokému oxidačnímu stavu uhlíku (4+, oproti stavu 4– např. v methanu) nesnadno oxidovatelné. V naprosté většině reakcí, do nichž CCl_4 za standardních podmínek vstupuje, akceptuje e^- nebo $2e^-$ a H^+ a tedy se redukuje. Série článků garantovaných prof. R. J. Wattsem uvádí data, která podporují možnost reduktivního degradačního mechanismu CCl_4 v CHP reakčním systému. K tomuto tématu publikovala zmíněná autorská skupina následující studie, k nimž uvádím jejich základní výstupy:

- Teel a Watts 2002 – GC/MS indikováno odbourávání CCl_4 , podpořeno produkcí Cl^- v reakčním systému v molárním poměru 1:4 vůči odbouranému CCl_4 . V systému s potlačením redukujících specií k odbourávání CCl_4 nedocházelo. Naopak potlačením OH^\bullet se průběh degradace CCl_4 nezměnil.
- Smith, Teel a Watts 2004 – tato studie se snaží pomocí kompetičních reakcí identifikovat ROS zodpovědnou za degradaci CCl_4 . Kromě CHP systému byl studován i alkalický roztok KO_2 , obsahující přímo rozpuštěný superoxidový radikál $\text{O}_2^{\bullet-}$. Dále byly otestovány přísady spoluterpouštědel o různé polaritě a korelována

závislost intenzity odbourávání CCl_4 na polaritě polurozpouštědla. Autoři se tím snažili podpořit hypotézu o tom, že reaktivita $\text{O}_2^{\bullet-}$ je v CHP systému zvýšena přítomností H_2O_2 , který je méně polární než voda. Chloridy nebyly sledovány.

- Watts et al. 2005 zdokumentovali odbourávání 1-hexanolu v CHP systému katalyzovaném rozpuštěným MnO_2 . S rostoucím pH systému = transformací MnO_2 do pevných forem bylo odbourávání 1-hexanolu potlačeno (H_2O_2 se spotřebovával ROS – neproduktivně). CCl_4 je již používán jako indikátor přítomnosti redukčních specií, je dokumentována jeho degradace při vyšších hodnotách pH systému a tvorba Cl^- v molárním poměru 1:2 vůči odbouranému CCl_4 .
- Watts, Howsawkung, a Teel 2005 a Smith, Teel, a Watts 2006 řeší odbourávání CCl_4 ve formě DNAPL. Závěr – CCl_4 se odbourává. Chloridy byly sledovány, ale data nejsou publikována (1. studie), resp. sledovány nebyly (2. studie).
- Furman et al. 2009 se zabývá CHP systémem s MnO_2 jako katalyzátorem, reaktivita $\text{O}_2^{\bullet-}$ je prokazována na odbourávání jiné perzistentní a perchlorované látky – hexachlorethanu (odbourává se, chloridy nesledovány).
- Howsawkung et al. 2010 studovali koexistenci aerobní biodegradace a redukce CCl_4 prostřednictvím $\text{O}_2^{\bullet-}$. Tetrachlormethan se odbourával, produkce chloridů sledována nebyla.

Výsledky této autorské skupiny nebyly v průběhu posledních 13 let podpořeny jinými autory, ačkoliv bylo ve stejném období publikováno téměř 100 studií zabývajících se degradabilitou CCl_4 (rešerše na Web of knowledge, klíčová slova „carbon tetrachloride degradability“). Z nich většina se principiálně věnuje systémům anaerobní mikrobiální degradace a abiotické redukční dehalogenace (cca 80 studií). Oba tyto sanační přístupy se částečně překrývají, ne vždy je v biologických systémech možné eliminovat účinek redukčních abiotických složek a naopak. Okolo 10 studií se věnuje degradaci CCl_4 vysokoenergetickým ultrazvukem a stejný počet degradaci s využitím fotokatalytických reakcí. Žádná ze studií však nepředpokládá redukci CCl_4 superoxidovým radikálem. Pro reakční mechanismus předpokládaný autory ze skupiny profesora R. J. Wattse (redukce CCl_4 zprostředkovaná $\text{O}_2^{\bullet-}$) není podpora ani v medicínské a biologické literatuře, která se věnuje mechanismům toxického působení CCl_4 na živé organismy. Toxicita CCl_4 je detailně prostudovaná a ačkoliv je superoxidový radikál anion běžnou součástí živých organismů, v identifikovaných mechanismech interakce CCl_4 s živými organismy $\text{O}_2^{\bullet-}$ nefiguruje. Naopak, reaktivita $\text{O}_2^{\bullet-}$ s organickými látkami ve vodném prostředí je generelně malá (Sonntag 2006).

Pro sanaci lokality Spolchemie Ústí nad Labem je odbouratelnost CCl_4 v CHP systému podstatnou informací. Proto byla experimentálně ověřena část výsledků připisujících degradaci CCl_4 superoxidovým radikálem. Důraz byl při plánování experimentů kladen na metodické podchycení procesů, které potenciálně mohou vést k nedegradačnímu úbytku CCl_4 z reaktorů a na potvrzení případné probíhající reakce monitoringem produktů (v tomto případě chloridů), viz kap. 3.3.2.2.

Vedle praktického dopadu na modelové lokalitě má zodpovězení otázky platnosti degradace CCl_4 v CHP systému také obecný vědecký přínos. Nejnovější publikace o ISCO (např. Siegrist, Crimi, and Simpkin 2011 nebo Bennedsen 2011) pokládají tento mechanismus za platný.

Kap. 3.3.4 se věnuje výsledkům experimentů s NAPL formou kontaminace, které byly realizovány s toluen/chlorbenzenovou nevodnou fází z lokality Farmak Olomouc a NEL fází ze Slovnaftu Košice.

3.3.1 Farmak Olomouc – odbouratelnost rozpuštěných cílových polutantů

Laboratorní testy byly realizovány v uzavřených vsádkových reaktorech, poměr zeminy (viz kap. 3.2.2.) a vody z lokality byl 1:2 (100 g + 200 ml). V systému $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (klasická Fentonova reakce) bylo nejprve přidávkem konc. H_2SO_4 upraveno pH na hodnotu 4. Po nadávkování všech zásobních roztoků reaktantů (tab. 7) byly reaktory ponechány bez míchání. V čase 72 hod. byly testy ukončeny a ve vodné fázi byly stanoveny koncentrace TOL (tab. 7.)

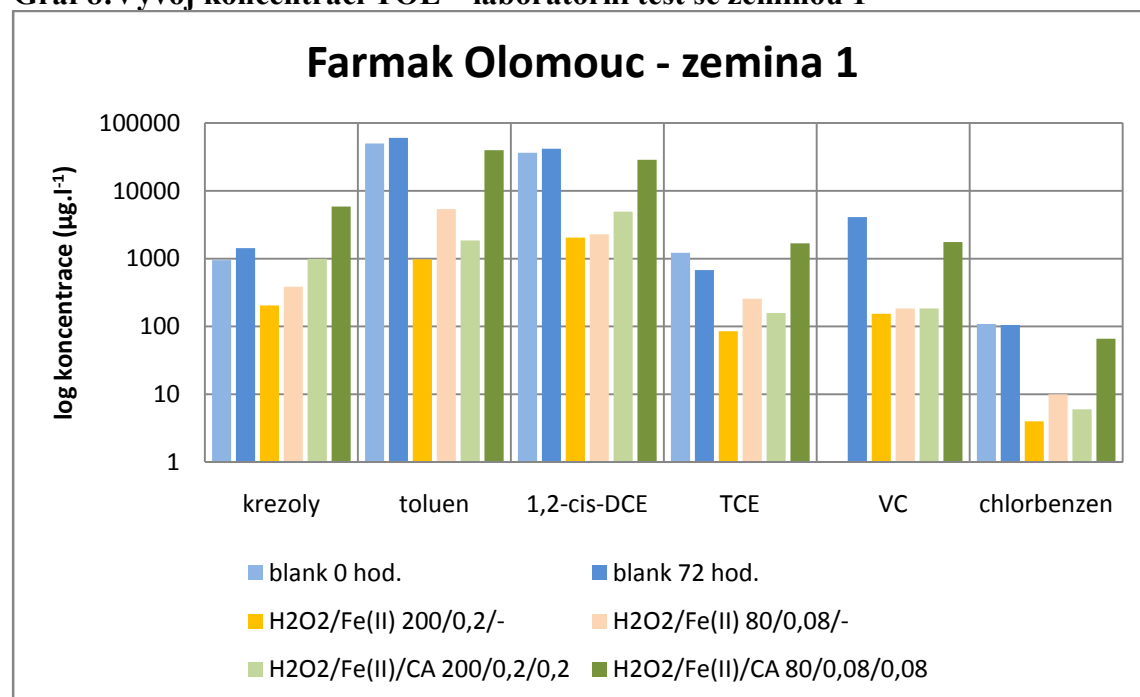
Tabulka 7: Farmak Olomouc – odbouratelnost cílových polutantů

zemina	označení vzorku	(mM)		$\mu\text{g.l}^{-1}$				
		$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe(II)}]/[\text{CA}]$	krezoly	toluen	1,2-cis-DCE	TCE	VC	chlorbenzen
	sanační limit		1 600	1 800	3 000	500	600	170
1	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$	200/0,2/-	204	975	2 040	85	154	< 5
1	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$	80/0,08/-	385	5 370	2 290	257	184	10
1	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{CA}$	200/0,2/0,2	990	1 850	4 940	158	184	< 5
1	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}/\text{CA}$	80/0,08/0,08	5 850	39 800	28 600	1 680	1 760	66
1	blank 0 hod.	-/-/-	950	50 000	36 500	1 220	< 5	109
1	blank 72 hod.	-/-/-	1 430	60 400	41 700	678	4 100	105
2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$	200/0,2/-	25	45,6	< 5	< 5	< 5	< 5
2	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$	80/0,08/-	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

2	H ₂ O ₂ /Fe(II)/CA	200/0,2/0,2	128	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
2	H ₂ O ₂ /Fe(II)/CA	80/0,08/0,08	8 200	11 300	127	11,2	< 5	7,1
2	blank 0 hod.	-/-/-	2 335	78 100	162	38,3	< 5	20,6
2	blank 72 hod.	-/-/-	1 735	75 800	174	29,3	< 5	14,1
3	H ₂ O ₂ /Fe(II)	200/0,2/-	61,5	126	13,2	< 5	< 5	47,2
3	H ₂ O ₂ /Fe(II)	80/0,08/-	135	560	62,2	< 5	< 5	175
3	H ₂ O ₂ /Fe(II)/CA	200/0,2/0,2	< 5	< 5	0,25	< 5	< 5	< 5
3	H ₂ O ₂ /Fe(II)/CA	80/0,08/0,08	2 410	2 810	1 070	< 5	48,8	1 100
3	blank 0 hod.	-/-/-	760	48 600	648	< 5	< 5	12 100
3	blank 72 hod.	-/-/-	815	49 600	4 930	< 5	457	12 300

Tento typ jednoduchého testu poskytuje pouze základní informaci o odbouratelnosti cílových polutantů bez možnosti definovat kinetiku degradačních reakcí nebo bilancovat cílové polutanty v jednotlivých fázích. Pro zeminu 1 jsou výsledné koncentrace zobrazeny v grafu 8. S výjimkou krezolů jsou odbourávány všechny cílové polutanty, i když ne vždy bylo použito dávkou H₂O₂ dosaženo sanačního limitu. Nárůst koncentrací krezolů, které představují primární produkt hydroxylace toluenu, je při molárním vyjádření cca 20 % vůči úbytku toluenu ve stejném vzorku (H₂O₂/Fe(II)/CA – 80/0,08/0,08). Je evidentní, že i u tohoto vzorku dochází k další hydroxylaci krezolů a krezoly tedy nepředstavují stabilní produkt aplikace CHP. Ve stejném vzorku došlo také k nárůstu koncentrací TCE, který je nutno interpretovat jako důsledek desorpčních procesů při malé produkci ROS v tomto reakčním systému při nižší dávce H₂O₂ (80 mM).

Graf 8: Vývoj koncentrací TOL – laboratorní test se zeminou 1



Systém s Fe(II) a citronovou kyselinou byl následně pilotně ověřen na lokalitě Farmak Olomouc. Posouzení degradability cílových polutantů během pilotního testu nebylo proveditelné vzhledem k tomu, že pro pilotní ověření byla vybrána oblast s přítomností NAPL na hladině podzemní vody (více v kap. 3.3.4). Vzorky podzemních vod odebrané v průběhu pilotní aplikace tak vypovídají spíše o rychlosti rozpouštění NAPL, než o odbourávání rozpuštěných cílových polutantů. Stejně vzorky podzemních vod byly dále jednak extrahovány do polárního a nepolárního rozpouštědla a v extraktech byly sledovány produkty oxidačních reakcí, jednak s nimi byly realizovány testy ekotoxicity. Mezi nalezenými produkty dominoval benzaldehyd (stovky $\mu\text{g.l}^{-1}$) a ve stopových množstvích byl přítomen také chlormethan. Výskyt uvedených produktů byl až na několik výjimek prostorově omezen na aplikační vrt SM – 18. Z hlediska environmentální rizikovosti byla jejich produkce vyhodnocena jako nevýznamná. Příznivě byly vyhodnoceny také testy ekotoxicity na *Poecilia reticulata*, *Daphnia magna*, *Desmodesmus subspicatus* a *Sinapis alba*, které ukázaly pokles ekotoxicity vzorků podzemních vod před pilotním testem a po něm. Detailněji o výsledcích pilotního testu referuje Koppová 2009 a [4]. Plnoprovozní sanace areálu Farmaku Olomouc s využitím CHP dosud (konec roku 2012) probíhá.

(Pozn.: Pro lokalitu byla laboratorně otestována další dvě oxidační činidla. Manganistan draselný nebyl pro pilotní test doporučen kvůli nedostatečné degradaci chlorbenzenu a transformaci toluenu pouze na koncový produkt kyselinu benzoovou. Peroxodisíran sodný byl doporučen jen k omezenému pilotnímu testování kvůli indikované masivní produkci chlormethanu. K masivní tvorbě chlormethanu docházelo i při omezeném pilotním testu ((50 kg aplikovaného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)), proto ani toto oxidační činidlo nebylo dále používáno). Na lokalitě Farmak Olomouc byly teoretické rešeršní předpoklady degradability cílových polutantů v souladu s dosaženými výsledky laboratorních i terénních testů. V průběhu pilotního testu hrály vedle chemické degradace podstatnou roli také fyzikální (transportní) procesy.

3.3.2 Spolchemie Ústí nad Labem

Na této lokalitě jsou zastoupeny jak polutanty degradovatelné hydroxylovým radikálem (chlorované etheny), tak látky zcela perzistentní (freony). Ohledně degradability chlorovaných methanů existují, jak již bylo řečeno v úvodu kap. 3.3., v odborné literatuře rozpory. Na jedné straně je řada publikací, které ohlašují odbourávání CCl_4 v CHP systémech a dokonce zavádí CCl_4 jako indikátor redukujících specií v CHP. I když tyto publikace identifikují reaktant zodpovědný za odbourávání CCl_4 jako O_2^- , precizně nekvantifikují konkrétní reakční produkty. Jako reakční meziprodukt je těmito autory zmiňován fosgen (ve

vodném prostředí nestabilní, rychle hydrolyzující na CO_2 a 2Cl^- , viz Mertens et al. 1994), nikoliv chloroform, který je produktem hydrogenolýzy CCl_4 např. nulamocným Fe (Matheson a Tratnyek 1994). Technická ISCO příručka, publikovaná EPA v roce 2006 (Huling a Pivetz 2006 ze série EPA Engineering Issue), ale výsledky těchto publikací o degradabilitě CCl_4 v CHP systémech plně nezohledňuje.

Fosgen jako reakční meziprodukt byl během laboratorních testů hledán pomocí GC/MS v rámci screeningu reakčních roztoků. Při řešení otázky vhodnosti využití Fentonova činidla na této lokalitě byla již od etapy laboratorních testů akcentována nutnost kombinování in-situ přístupu s extrakčními technologiemi (venting a sanační čerpání). Jak je zřejmé z hodnot Henryho konstant v tabulce 6, stripování kolektoru bublinkami kyslíku musí vést k masivnímu přenosu cílových látek do plynné fáze. V této kapitole jsou prezentovány jednak dílčí test realizovaný v rámci sanace lokality (kap. 3.3.2.1), jednak sada experimentů cílená na ověření degradačního mechanismu CCl_4 v CHP reakčním systému (kap. 3.3.2.2).

3.3.2.1 Stripování cílových polutantů a tvorba organických meziproduktů

Test byl realizován ve vsádkových reaktorech volně komunikujících s atmosférou přes sorpční trubičku. Poměr zeminy (viz kap. 3.2.2.) a vody z lokality byl 1:2 (50 g + 100 ml). Vzhledem k přítomnosti EDTA a Fe v podzemní vodě byl do reakčního systému dávkován pouze H_2O_2 na výslednou koncentraci 30, 300 nebo 1500 mM (bez přídavku citronové kyseliny, CA). Po nadávkování všech zásobních roztoků reaktantů byly reaktory ponechány bez míchání. V časech 0, 20, 180 a 2880 minut od nasazení bylo z reaktorů odebráno 7 ml vody pro stanovení koncentrací TOL (tab. 8).

Hodnoty koncentrací TOL ve vodné fázi jsou výsledkem tří procesů: sorpčně-desorpční rovnováhy mezi vodnou a půdní matricí, rozpouštěcí rovnováhy plyn-kapalina (resp. v tomto případě tékání rozpuštěných TOL z kapalné fáze do plynné) a dále případných chemických reakcí zprostředkovaných reaktivními formami kyslíku.

Metodickým úskalím testů s vysoce těkavými látkami je fyzická nemožnost homogenizace dostatečného množství zeminy a jejího dostatečně rychlého navážení do reaktorů tak, aby všechny vzorky obsahovaly totožné výchozí množství zeminy a kontaminace. Přesto poskytuje vývoj koncentrací TOL v čase hrubou představu o rychlosti desorbce a stripování TOL. (Rozlišit tyto dva procesy se nepodařilo kvůli ztrátám TOL z reaktorů během jejich otvírání pro odběr vodné fáze.)

Tabulka 8: Vývoj koncentrací TOL v reaktorech

zemina	čas	H ₂ O ₂	1,1-DCE	cis-1,2-DCE	trans-1,2-DCE	TCE	PCE	DCM	TCM	PCM	CFC 11	CFC 112	CFC113
	min.	mM	µg/l										
sanační limity			200	500		250		500	100				
			suma CIU 1550										
1	0	0	<5	<5	<5	458	7254	1641	9000	22960	3655	8316	27024
1	20	0	<5	<5	<5	392	5104	1839	6962	17456	3092	8184	33280
1	180	0	57	<5	<5	346	7734	2160	6846	19644	3244	11356	40200
1	2880	0	<5	<5	<5	141	3290	983	4036	5996	622	5196	16052
1	20	30	<5	68	<5	597	10590	2511	19570	22970	5342	14786	49040
1	180	30	<5	<5	<5	375	7008	1865	15770	15460	3342	11864	36940
1	2880	30	<5	9	<5	633	2695	340	5093	5167	454	4108	6716
1	20	300	<5	49	<5	346	6850	739	13530	15780	2370	6642	11552
1	180	300	<5	<5	<5	153	2492	78	9727	5011	264	1100	905
1	2880	300	5	<5	<5	241	1430	179	3988	3206	204	1466	2944
1	20	1500	<5	110	7	485	21502	606	53244	10266	1924	13748	8044
1	180	1500	<5	<5	<5	69	1112	73	8744	431	14	<5	32
1	2880	1500	8	<5	<5	53	350	32	568	339	22	277	399
2	0	0	<5	<5	<5	476	738	193	4738	2534	433	<5	1452
2	20	0	<5	<5	<5	434	635	206	4622	2274	396	<5	1805
2	180	0	<5	<5	<5	314	493	179	4022	1834	339	<5	1793
2	2880	0	<5	<5	<5	60	139	77	1673	146	108	<5	183
2	20	30	<5	78	<5	613	883	217	7305	2621	505	873	1292
2	180	30	<5	<5	<5	252	475	169	5276	1536	530	337	922
2	2880	30	<5	7	<5	31	106	105	2116	197	71	74	135
2	20	300	<5	<5	<5	301	789	229	5378	1773	240	374	807
2	180	300	<5	<5	<5	133	276	173	3771	351	<5	<5	<5
2	2880	300	<5	<5	<5	7	69	105	1532	67	21	<5	34
2	20	1500	<5	103	6	392	1101	423	13414	701	172	560	212
2	180	1500	<5	18	<5	61	115	184	3286	29	<5	<5	<5
2	2880	1500	<5	<5	<5	<5	21	18	189	5	7	<5	11
3	0	0	<5	<5	<5	646	507	74	4328	3180	477	<5	777
3	20	0	<5	<5	<5	219	173	<5	2220	1110	141	<5	166
3	180	0	<5	<5	<5	294	257	79	2924	1693	247	<5	509
3	2880	0	<5	<5	<5	70	44	<5	1405	199	<5	<5	<5
3	20	30	<5	53	<5	447	409	66	4594	1844	322	154	438
3	180	30	<5	<5	<5	248	301	62	4041	1480	253	152	479
3	2880	30	<5	6	<5	22	27	23	963	92	<5	<5	0
3	20	300	<5	<5	<5	260	310	61	3216	1178	161	<5	183
3	180	300	<5	<5	<5	291	214	63	4198	803	<5	<5	97
3	2880	300	<5	5	<5	17	9	23	882	42	<5	<5	<5
3	20	1500	<5	121	8	602	660	146	11794	1502	399	736	473
3	180	1500	<5	66	<5	200	146	107	5856	168	12	<5	44
3	2880	1500	<5	<5	<5	<5	<5	6	135	<5	<5	<5	<5

Zemina 1 s vyšším podílem jílové složky byla masivně kontaminována, pravděpodobně sorbovanou formou NAPL obsahující PCE, TCM, PCM, CFC 112 a CFC 113. Kontrolní vzorky ponechané pouze v rovnováze s atmosférou ($[H_2O_2] = 0$) stále výrazně překračovaly sanační limity po 2 dnech při ukončení experimentu. Pouze vzorek s nejvyšší dávkou H_2O_2 se těmto limitům blížil.

Vzorky zeminy 2 a 3 obsahovaly řádově nižší množství kontaminace. Kontrolní vzorky ponechané pouze v rovnováze s atmosférou překračovaly sanační limity při ukončení experimentu jen nevýrazně.

Jako nejobtížněji odstranitelná TOL se ukázal chloroform, což odpovídá vysoké hodnotě jeho Henryho konstanty (tab.6).

Pro screening reaktorů na přítomnost fosgeny byla vyvinuta GC/MS měřící metoda založená na odezvě standardní kalibrační směsi s obsahem této látky. Fosgen jako reakční meziprodukt nebyl v reaktorech nalezen.

3.3.2.2 Degradabilita CCl_4 v CHP systému

Práce autorské skupiny prof. Wattse (Watts et al. 1999, Teel a Watts 2002, Smith, Teel, a Watts 2004, Watts, Howsawkung a Teel 2005, Watts et al. 2005, Furman et al. 2009, Howsawkung et al. 2010) popisují degradaci CCl_4 v CHP systému a identifikují superoxidový radikál anion jako zodpovědnou ROS. I když neobjasňují přesný reakční mechanismus, dokládají degradaci CCl_4 úbytkem jeho koncentrace ve vsádkových reaktorech, které jsou na konci experimentu otevřeny a kompletně extrahovány hexanem. Jako podpůrný důkaz degradace CCl_4 se ve zmíněných pracích opakovaně objevují data dokládající (byť poněkud nekonzistentně) v reaktorech postupný nárůst koncentrací chloridů odpovídající množství degradovaného CCl_4 .

V základu níže prezentovaných experimentů byla formulována pracovní hypotéza, že práce uvedené autorské skupiny kvůli experimentální chybě nedokumentují degradaci CCl_4 , nýbrž jeho ztráty, ke kterým dochází po otevření kyslíkem natlakovaných vialkových reaktorů dříve, než jsou extrahovány. Zanedbatelné rychlosti degradace CCl_4 by tedy měla odpovídat i zanedbatelná produkce chloridů, které ve studovaných CHP systémech představují stabilní spéci. Proto se stěžejním bodem experimentů stalo citlivé analytické stanovení chloridů iontovou chromatografií.

Do základního uspořádání experimentů byly zahrnuty tři CHP systémy používané autory ze skupiny prof. Wattse pro degradaci CCl_4 : systém katalyzovaný Fe^{3+} 1 mM (1), systém katalyzovaný MnO_2 28,8 mM (2) a systém přímého dávkování O_2^- jako KO_2 100 mM (3). Zachovány byly i ostatní reakční podmínky: uzavřený vialkový reaktor, 400 mM koncentrace

H₂O₂ a 0,5 mM koncentrace CCl₄. Namísto extrakce reaktoru po uběhnutí reakční doby (2 hod.) byla zvolena jiná metodika stanovení CCl₄: Skrz septum ve víčku byla propíchnuta jehla se sorpční trubičkou a následně druhá jehla připojená na tlakovou lahev s kyslíkem, jehož průtok byl předem nastaven pro optimální stripování vialkového reaktoru. Po 30 minutách probublávání byla sorpční trubička extrahována sirouhlíkem a koncentrace CCl₄ v extraktu byly stanoveny na GC/MS. Úvodní sadou experimentů v tomto uspořádání se nepodařilo zopakovat výsledky prof. Wattse. Byly sice zaznamenány úbytky CCl₄ v reaktorech, ale dosahovaly jen jednotek % (max. 15 %), na rozdíl od 100 % indikovaných prof. Wattssem. Především se však nepodařilo v reakčních roztocích stanovit chloridy v množství větším, než odpovídajícím kontrolním vzorkům (požadované hodnoty deionizované vody). Na základě těchto předběžných experimentů bylo navrženo několik metodických úprav pro realizaci níže popsaných detailních testů.

3.3.2.2.1 Detailní testy degradability CCl₄ – metodika

Metodika detailních testů se od předběžných testů lišila zejména nasazením tří dalších experimentálních sad. Jednalo se o dva další reakční systémy (4 a 5) s opakovaně prokázanou degradací CCl₄ v reduktivních podmínkách (Matheson a Tratnyek 1994, Koester a Asmus 1971) při níž chloridy figurují jako jeden z koncových produktů a o stripovací sadu 6 (viz níže). Zařazení těchto dvou sad mělo ověřit metodickou správnost použitých postupů při předanalytickém zpracování vzorků pro stanovení chloridů. Šlo tedy o další pozitivní kontrolu vedle umělého přídavku NaCl do systému. Součástí kontroly byly také všechny použité pracovní roztoky. Stabilita chloridů v reakčních systémech byla ověřena přípravou kalibračních křivek Cl⁻ v kompletních reakčních systémech (1 – 5) bez CCl₄.

Tabulka 9: Složení reakčních roztoků a suspenzí – degradabilita CCl₄

č.:	označení sady	H ₂ O ₂ mM	katalyzátor				isopropanol mM	nanoZVI mM	CCl ₄ μl
			Fe(II) mM	Fe(III) mM	MnO ₂ mM	KO ₂ mM			
1	Fe(III)/H ₂ O ₂	400	-	1	-	-	-	-	100
2	MnO ₂ /H ₂ O ₂	400	-	-	28,8	-	-	-	100
3	KO ₂ /H ₂ O ₂	400	-	-	-	100	-	-	100
4	isopropanol•	0,5	0,5	-	-	-	500	-	100
5	NZVI	-	-	-	-	-	-	20	100
6	stripovací sada	40-400	-	1	-	-	-	-	0,5 mM

Dalším rozdílem oproti předběžným testům bylo vyřazení monitoringu CCl₄. Tento krok umožnil zpracování početnějších sad vzorků s důrazem čistě na monitoring chloridů. Aby

mohl být tento krok učiněn bez obav ze ztráty kontroly nad přítomností CCl₄ v reakčních systémech, byl v detailních testech CCl₄ dávkován v podobě 100 µl kapky čistého CCl₄. Tato byla v průběhu testů míchána miniaturním magnetickým míchadélkem, takže byl zajištěn roztok saturovaný CCl₄ po celou dobu experimentu (2 hod.). (Vyjimku představují vzorky se suspenzí NZVI – u nich bylo obsah reaktoru bez míchání a magnetická separace zbytkové Fe-suspenze byla zařazena po ukončení testu). Sada 5 (isopropanol•) byla během testu udržována v anoxických podmínkách pomocí proudu dusíku (obr. 5).

Pro monitoring intenzity stripování CCl₄ z reaktorů v závislosti na objemu vyprodukovaného O₂ byl připraven samostatný test s variabilní dávkou H₂O₂ (sada 6). Ze stechiometrie rovnice (28)



byly vypočítány dávky H₂O₂ odpovídající produkci 10 – 70 ml O₂. Vialkové reaktory byly po dobu testu (2 hod.) ponechány v komunikaci s atmosférou přes sorpční trubičku. Po extrakci náplně trubiček sirouhlíkem bylo stanoveno množství stripovaného CCl₄ a vypočítán jeho podíl na výchozím množství CCl₄ (graf 15). Koncentrace CCl₄ odpovídala v této sadě předběžným testům (0,5 mM).

V čase 2 hod. bylo ke všem vzorkům ze sad 1 – 5 přidáno 100 µl 50 % NaOH. Tím bylo zajištěno vysrážení Fe oxihydroxidů, které byly po 5 min. odfiltrovány (velikost pórů filtru 0,45 µm). V případě sady 3 bylo nutné vzorky ještě cca na 10 minut vystavit do ultrazvukové lázně, aby se přítomný superoxid převedl na kyslík a roztoky se odplynily. Takto upravené vzorky byly nastříkovány do iontového chromatografu pro stanovení chloridů.

Všechny vzorky byly nasazeny v triplicátu ve 20 ml vialkách s 16 ml reakčního roztoku. Zásobní roztoky byly připraveny vždy čerstvé do deionizované vody ze zařízení Millipore (odpor 16 MΩ). Výjimkou byl roztok KO₂, který byl rozpouštěn ve 33 mM NaOH.

Dodavatelem následujících chemikálií v p.a. čistotě byla Sigma Aldrich: FeSO₄·7H₂O, resp. Fe₂(SO₄)₃ jako zdroje Fe(II) resp. Fe(III), CCl₄ 99,9 %, NaOH 50 %, H₂O₂ 30 %, H₂SO₄ 96 %, KO₂, CS₂ a isopropanol. Oxid mangančitý (MnO₂) byl pořízen u Macherey Nagel. Suspenze NZVI byla připravena z materiálu Nanofer 25S dodaného firmou Nanoiron. Suchý NZVI prášek byl suspendován v deionizované vodě pod dusíkem. Výsledná suspenze obsahovala 223 g.l⁻¹ celkového Fe a podíl Fe⁰ byl metodou měření objemu H₂ stanoven na 12 % celkového Fe. Tato suspenze byla použita pro přípravu 4M zásobní suspenze dávkované do reaktorů.

Ke stanovení chloridů byl využit iontový chromatograf Metrohm s vodivostním detektorem. Separace aniontů probíhala na koloně Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 a mobilní fáze byla tvořena 1,8 mM NaHCO₃ + 1,7 mM Na₂CO₃. Detekční a kvantifikační limit pro chloridy byl vypočten jako 0,004 a 0,013 mM pomocí dvojnásobku a desetinásobku směrodatné odchylky z deseti opakovaných měření.

Pro záchyt CCl₄ (sada 6) byly využity sorpční trubičky SKC s náplní aktivní uhlí. Sirouhlíkové extrakty z trubiček byly měřeny na GC/MS s iontovou pastí Finnigan. Separace probíhala na koloně DB-5 s He jako nosným plynem. MS byl operován v módu sledování jednoho iontu na hodnotě $m/z = 117$ (hmotnostně spektrometrické vyjádření poměru molekulové hmotnosti a jednotek elementárního náboje).

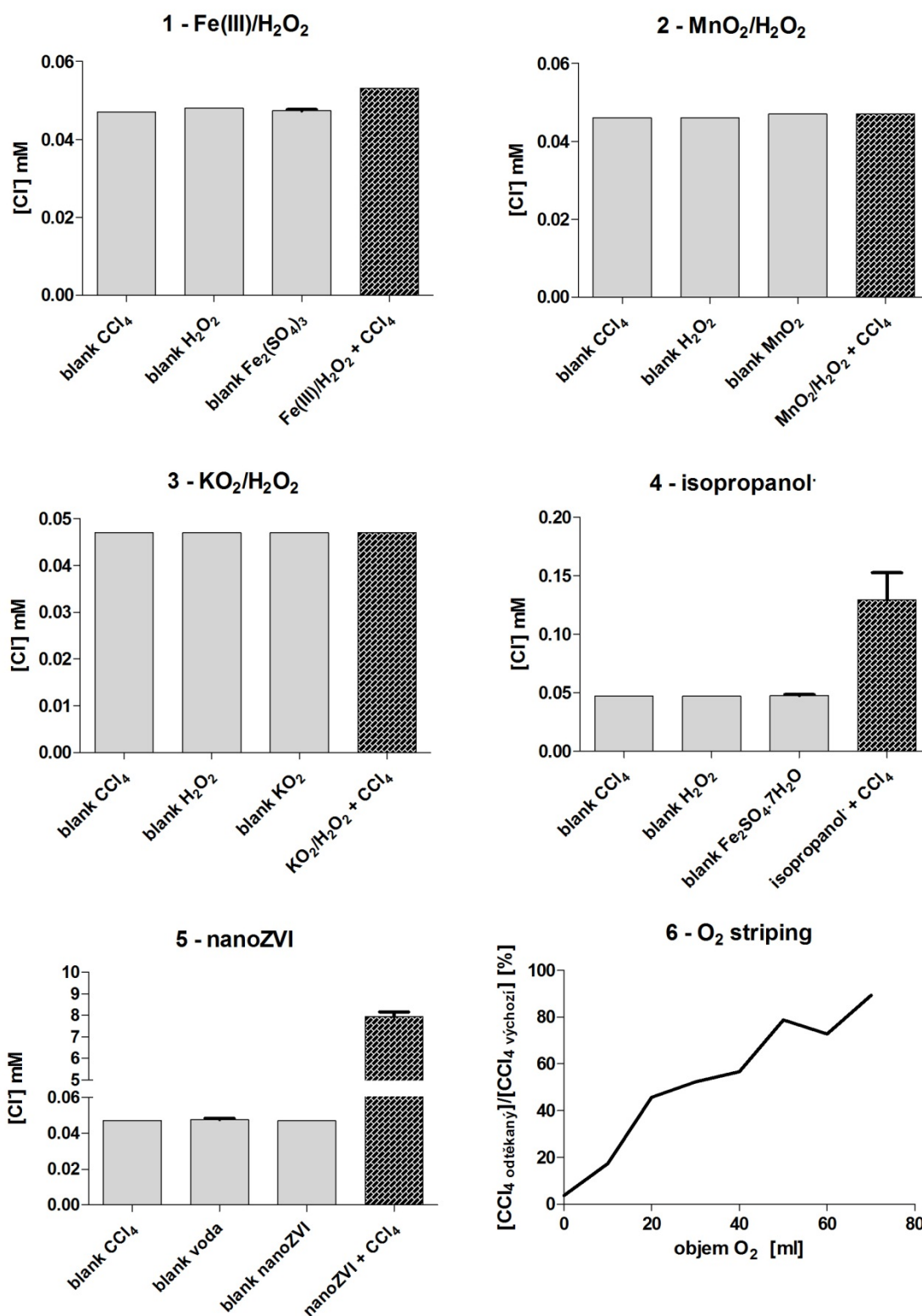
3.3.2.2 Detailní testy degradability CCl₄ – výsledky a diskuse

Výsledky detailních testů jsou graficky znázorněny v grafech 9 – 15.

První tři sloupce v dílčích grafech pro sady 1 – 5 přísluší koncentracím chloridů v kontrolních (blank) vzorcích připravených smícháním zásobních roztoků s deionizovanou vodou. Čtvrtý sloupec zobrazuje měřenou koncentraci chloridů v daném reakčním systému. Pozadňové koncentrace chloridů v deionizované vodě, resp. pracovních roztocích se pohybují mezi 0,04 a 0,06 mM. Zatímco v CHP reakčních sadách 1 – 3 koncentrace chloridů nepřekračují pozadňové hodnoty, v reduktivních podmínkách sad 4 a 5 k produkci chloridů dochází.

V sadách 1 – 3 se nepodařilo zopakovat experimentální výsledky Wattsovy skupiny a obdržen chloridy pocházející z molekuly CCl₄. Isopropanolový radikál (sada 4) vyprodukoval cca 0,14 mM a NZVI suspenze (sada 5) více než 8 mM roztok chloridů. Tradičními reduktivními postupy se tedy za použití totožné metodiky předúpravy vzorků podařilo chloridy uvolněné do roztoku z molekuly CCl₄ stanovit. Stejně tak vychází použitá metodika a přístup jako akceptovatelná díky srovnání kalibračních křivek. Kalibrační křivky byly proměřeny nejen v deionizované vodě, ale rovněž ve všech kombinacích pracovních roztoků, aniž by byl zaznamenán rozdíl ve směrnících jejich regresních rovnic. To znamená, že chloridy nejsou žádnou kombinací pracovních roztoků spotřebovávány, nýbrž jsou v daných podmínkách stabilní složkou roztoků.

Grafy 9 - 15: Výsledky detailního testu degradability CCl_4



Sada 6 ukázala, jaká část výchozího CCl_4 z roztoku je stripována daným množstvím kyslíku mimo reaktor. Při maximálním objemu kyslíku, který odpovídá 400 mM H_2O_2 a tedy sadě 1, bylo stripováno přes 90 % výchozího CCl_4 . Obdobný proces nastane při ukončování testu, kdy je reaktor otevřen a dojde k vyrovnání tlaku na atmosférický. Při dávkování extrakčního činidla podle metodiky prof. Wattse se tomuto kroku nelze vyhnout a ztráty CCl_4 , které jsou přímo úměrné rozdílu tlaků (reaktor vs atmosféra), jsou tak pravděpodobně příčinou zavádějících výsledků této autorské skupiny, která je interpretuje jako degradaci.

Výsledky tohoto testu nepotvrdily degradabilitu CCl_4 ve studovaných CHP systémech. Z tohoto pohledu je polemika s publikovanými detaily (např. ohledně odpovědné reaktivní spécie nebo efektu spolurozpouštědla) bezpředmětná. Volba optimální sanační metody zůstává v případě CCl_4 velmi komplikovaná. V silně redukujícím prostředí vzniká většinou významný podíl toxičtějšího a celkově problematičtějšího chloroformu (Penny, Vuilleumier, a Bringel 2010, Elsner Martin a Hofstetter Thomas B. 2011). Výjimku představuje degradace CCl_4 komplexem bakteriálního exudátu Cu-PDTC kmene *Pseudomonas stutzeri* KC (Criddle et al. 1990), u něhož byl prokázán reakční mechanismus vedoucí k netoxickým koncovým produktům. S použitím bioaugmentace tohoto kmene byla úspěšně dokončena sanace na lokalitě Schoolcraft v Michiganu (Dybas et al. 2002). Uvedený kmen bohužel není běžně dostupný, takže dosažené výsledky nelze ověřit. Takto nasměrovaná biodegradace je tedy v současnosti jedinou optimální in-situ metodou degradace CCl_4 . Použití CHP se zdá být vhodné pro ohniska a zdrojové zóny kontaminace, kde je toxicita limitující pro růst mikroorganismů. Vzhledem k absenci degradačních mechanismů by však použití CHP versus CCl_4 nemělo být řazeno mezi in-situ metody a je tedy nutné počítat s náklady na ex-situ čištění čerpaných médií. Fyzikálně chemické procesy související s aplikací CHP jsou detailněji popsány v kap. 3.3.2.3. a 3.4.

Výsledky výše popsaného testu degradability CCl_4 v CHP systému byly zpracovány do podoby manuskriptu článku pro odborné periodikum a konferenčního příspěvku [8].

3.3.2.3 Spolchemie Ústí nad Labem - terénní test

V rámci terénního testu byly vyhloubeny pozorovací vrty RW5-60 až RW5-64. V jílových polohách těchto vrtů byly vzorkováním zastiženy obsahy CIE + CIM až 3,8 g.kg⁻¹. Bohužel nebylo podchyceno stanovení freonů, ale jejich obsahy v těchto zdrojových zónách kontaminace lze odhadovat na další jednotky až desítky g.kg⁻¹.

Obr. 9: Vrtné jádro RW5-64



Tento zpětný odhad je možné učinit díky problematické analytice freonů v půdním a odsávaném vzduchu během pilotního testu. Přes sorpční trubičky se při odběrech odsávaly 3 litry vzduchu. Sirouhlíkový extrakt ze sorpčních trubiček musel být ředěn v řádu tisíců, aby bylo možné kvantifikovat obsah freonů. Výsledné hodnoty (po přepočtu ředění) se ovšem pohybovaly nad hustotou vzduchu ($1,2 \text{ kg.m}^{-3}$) s maximem přes 10 kg.m^{-3} . To svědčí o tom, že odsávaný vzduch obsahoval aerosoly freonů. Kondenzaci nasycených par freonů v prostoru aplikačního vrtu dokládá následující obrázek, pořízený při dočasném odpojení ventingového zhlaví vrtu. Teplota v aplikačním vrtu nepřekročila během pilotního testu 30°C .

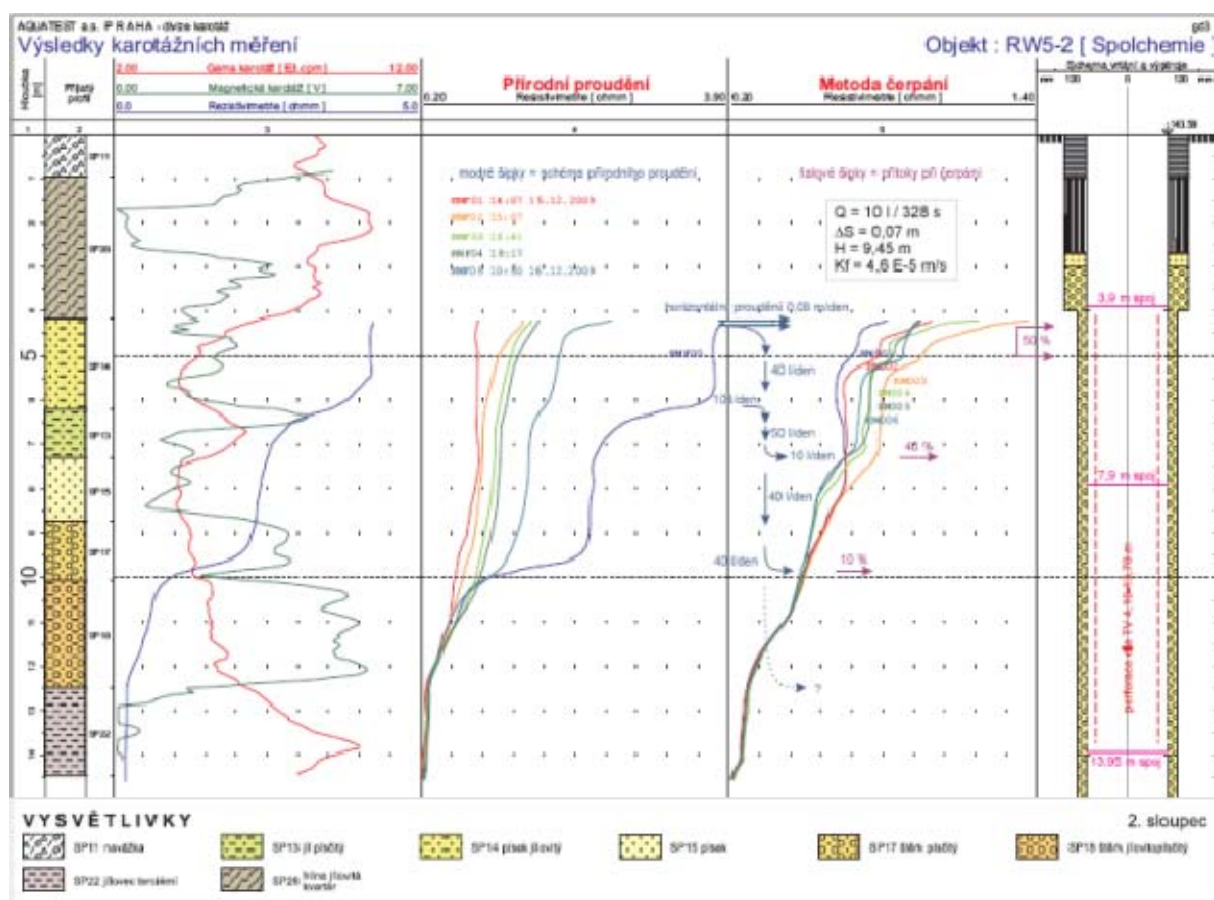
Obr. 10: Výstup freonových aerosolů z aplikačního vrtu



Freony (především CFC 113) tvořily 85 až 95 % kontaminace půdního vzduchu v prvních hodinách aplikace. S časem jejich podíl klesal až na 50 % během 3. dne aplikace, kdy současně narůstaly podíly PCE a CCl_4 (nepublikovaná data).

Odsávání aplikačního vrtu bylo krátkodobě přerušeno kvůli jeho karotáži – měření fyzikálně chemických parametrů a snímání kamerového záznamu v celém profilu vrtu (obr. 11). Karotážní měření poskytlo údaje o migrujících a stagnujících vrstvách ve vrtném profilu, což je důležitá informace pro používanou hloubku odběru vzorků.

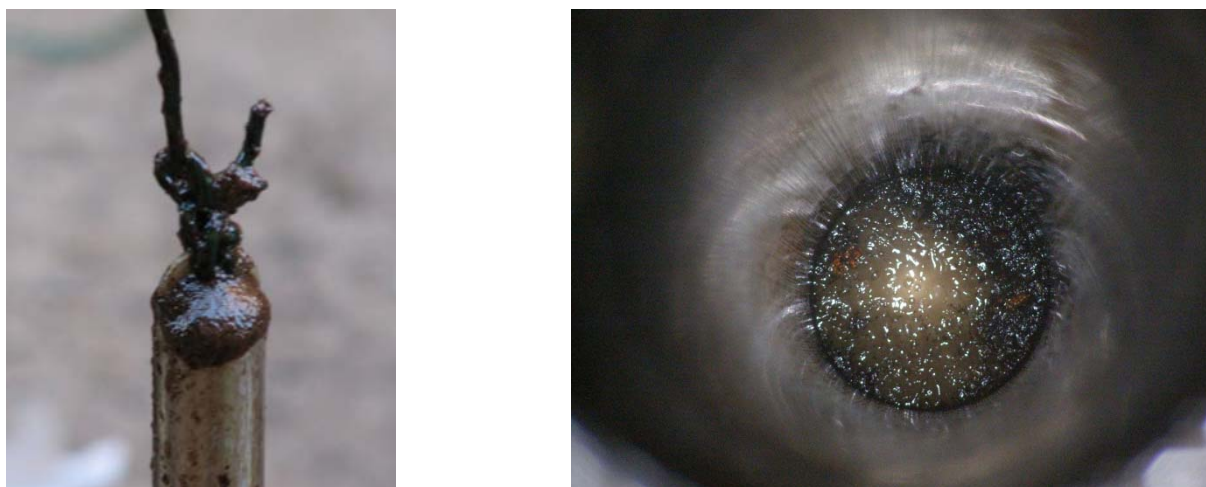
Obr. 11: Výstup z karotáže aplikačního vrtu RW5-2



Při odběru vzorku podzemní vody byla na hladině zdokumentována přítomnost emulze DNAPL vynesená bublinami kyslíku (tzv. airlift – obr. 12).

Pilotní test na lokalitě Spolechemie Ústí nad Labem potvrdil nezbytnost použití technologie odsávání a čištění půdního vzduchu během aplikace H_2O_2 , což je dáno fyzikálně chemickými vlastnostmi kontaminace a umocněno tím, že nebyla prokázána degradabilita CCl_4 . S výjimkou chlorovaných ethenů je nutné pokládat cílové polutanty za perzistentní i v podmínkách reakčního systému CHP.

Obr. 12: Výnos DNAPL airliftem (vlevo) a pohled do stripovaného vrtu (vpravo)



3.3.3 Slovnaft Košice

3.3.3.1 Laboratorní test

Pro laboratorní testy byla použita vsádka 250 g homogenizované zeminy (viz kap. 3.2.2.) a 500 ml podzemní vody z lokality. 24 hodin před nadávkováním reaktantů byly reaktory třepány na horizontální třepačce, aby se ustálila rovnováha mezi kapalnou a pevnou fází. Po nadávkování zásobních roztoků H_2O_2 a kyseliny citronové/citronanu draselného (CA/CD) byly reaktory ponechány bez míchání. V čase 48 – 168 hod. byly testy ukončeny, kompletní obsah reaktoru byl extrahován PCE, v němž byly stanoveny koncentrace NEL. V části vzorků byl testován vliv:

- doby kontaktu matric s CA/CD (vzorky 21 – 32),
- dávky CA/CD 6 a 12 mM (vzorky 17 a 18),
- dávky CA/CD 133 mM společně s přidavkem Fe^{2+} 500 mM (vzorky 16 – 18),
- opakované dávky 4x 800 mM H_2O_2 (vzorky 34 – 44),
- dávky peroxidu 800, 1600, 3200 a 4150 mM (vzorky 2, 9, 48 a 45)

na výslednou efektivitu odbourávání NEL.

Kompletní přehled dávkování včetně výsledných koncentrací NEL podává tab. 10.

Tabulka 10: Laboratorní testy Slovnaft Košice - dávkování a koncentrace NEL

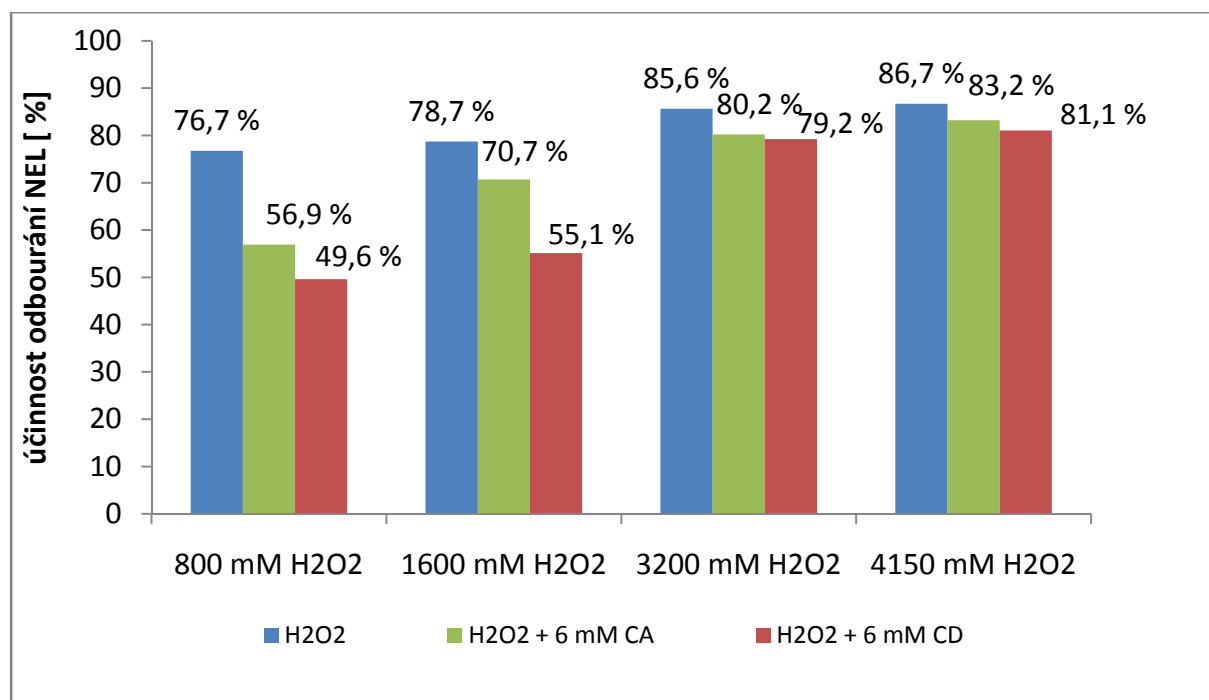
č.:	H ₂ O ₂	citronan draselný	kyselina citronová	komplexace	NEL	účinnost	poznámka
	mM	mM	mM	dni	mg.kg ⁻¹	%	
1	--	--	--	0	2 597	100	blank
2	800	--	--	0	604	76,74	
3	--	6	--	0	2 537	2,31	blank
4	800	6	--	0	1 309	49,60	
5	--	--	6	0	1 963	24,41	blank
6	800	--	6	0	1 119	56,91	
9	1600	--	--	0	553	78,71	
10	1600	6	--	0	1 165	55,14	
11	1600	12	--	0	1 880	27,61	
12	1600	--	6	0	761	70,70	
13	1600	--	12	0	862	66,81	
16	1600	--	--	0	459	82,33	+ Fe ²⁺ 500 mM
17	1600	133	--	0	711	72,62	+ Fe ²⁺ 500 mM
18	1600	--	133	0	607	76,63	+ Fe ²⁺ 500 mM
21	1600	6	--	3	2 719	-4,70	
22	1600	6	--	5	2 305	11,24	
23	1600	6	--	7	2 525	2,77	
24	1600	12	--	3	2 457	5,39	
25	1600	12	--	5	2 377	8,47	
26	1600	12	--	7	2 497	3,85	
27	1600	--	6	3	2 665	-2,62	
28	1600	--	6	5	2 773	-6,78	
29	1600	--	6	7	2 623	-1,00	
30	1600	--	12	3	2 888	-11,21	
31	1600	--	12	5	1 593	38,66	
32	1600	--	12	7	2 840	-9,36	
33	1600	--	--	0	701	73,01	1x 800 mM H ₂ O ₂
34	800	--	--	0	444	82,90	2x 800 mM H ₂ O ₂
35	1600	--	--	0	351	86,48	3x 800 mM H ₂ O ₂)
36	3200	--	--	0	459	82,33	4x 800 mM H ₂ O ₂)
37	1600	6	--	0	887	65,85	1x 800 mM H ₂ O ₂
38	800	6	--	0	955	63,23	2x 800 mM H ₂ O ₂
39	1600	6	--	0	1 148	55,80	3x 800 mM H ₂ O ₂
40	3200	6	--	0	510	80,36	4x 800 mM H ₂ O ₂
41	1600	--	6	0	570	78,05	1x 800 mM H ₂ O ₂
42	1600	--	6	0	1 416	45,48	2x 800 mM H ₂ O ₂
43	1600	--	6	0	611	76,47	3x 800 mM H ₂ O ₂
44	1600	--	6	0	380	85,37	4x 800 mM H ₂ O ₂
45	4150	--	--	0	345	86,72	
46	4150	6	--	0	492	81,06	
47	4150	--	6	0	436	83,21	
48	3200	--	--	0	373	85,64	
49	3200	6	--	0	540	79,21	
50	3200	--	6	0	514	80,21	

Pozn.: Vzorky 7, 8, 14, 15, 19, 20 a 51 představovaly klasické Fentonovo činidlo s vysokou koncentrací přidaného Fe²⁺ (100 mM) a s pH upraveným na hodnotu 3 pomocí H₂SO₄. Bouřlivý průběh reakce vzorky znehodnotil pro stanovení NEL, proto nejsou v přehledu uvedeny.

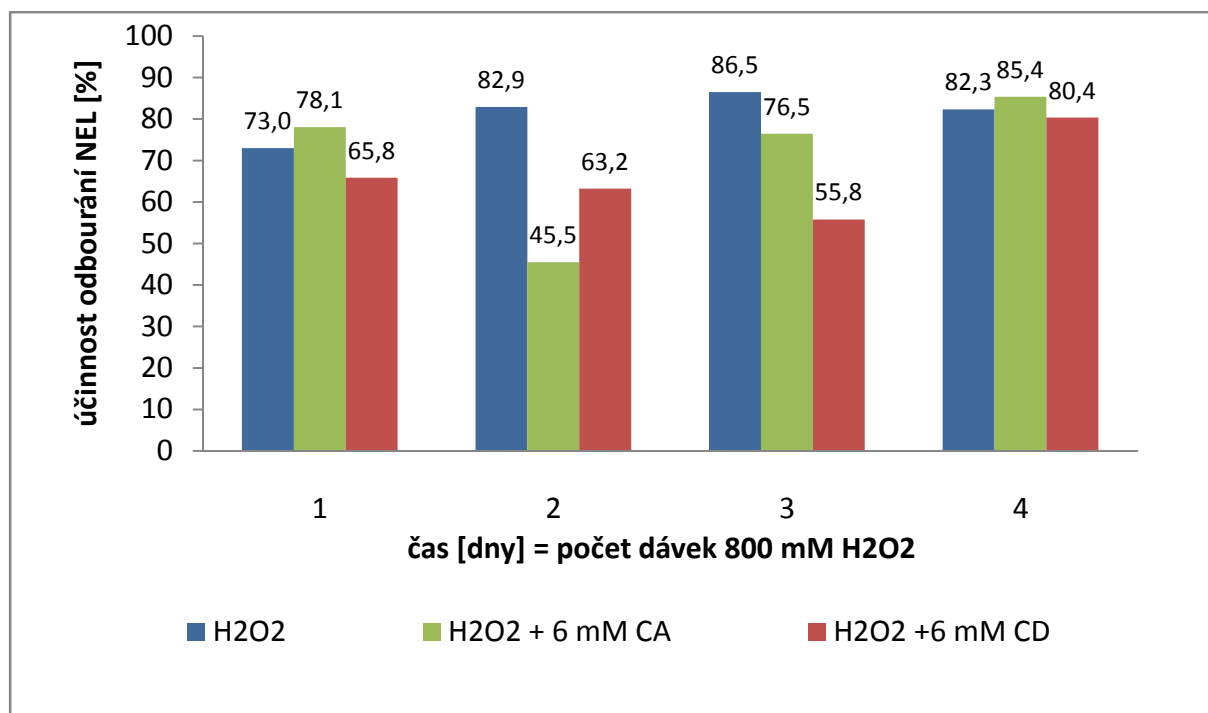
Ve výsledcích jsou patrné následující trendy:

- nejvyšší dosažená efektivita odbourávání NEL (86 %) nevybočuje z dat uváděných v odborné literatuře pro dieselové frakce ropných látek,
- nejvyšší efektivita odbourávání NEL bylo dosaženo samostatně dávkovaným H_2O_2 , přičemž vliv velikosti dávky nebo jejího opakování byl relativně malý (viz grafy 16 a 17),
- přísady CA/CD generelně snižovaly efektivitu odbourávání NEL, tento efekt byl výraznější u citronanu (viz grafy 16 a 17),
- vícedenní kontakt obsahu reaktoru s CA/CD před nadávkováním H_2O_2 měl výrazně negativní dopad na efektivitu odbourávání NEL, která za těchto podmínek klesla až k nule (viz vzorky 21 – 32).

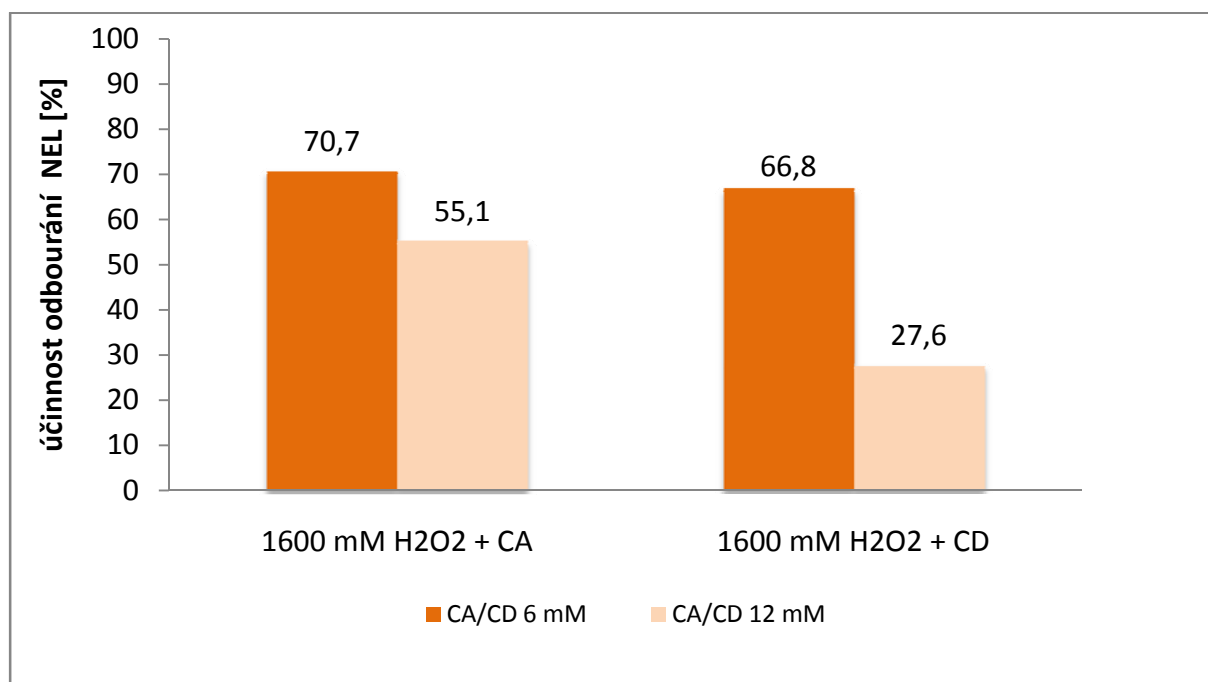
Graf 16: Srovnání účinnosti odbourávání NEL



Graf 17: Účinnost odbourávání NEL - opakované dávkování H₂O₂



Graf 18: Účinnost odbourávání NEL – efekt dávky CA/CD při 1600 mM H₂O₂



Při formulaci doporučení pro pilotní ověření technologie CHP na lokalitě Slovnaft Košice byly vzaty v potaz také výsledky testu s NAPL a příznivé účinky CA na stabilizaci H₂O₂, které jsou popsány v následujících kapitolách. Podobně jako v případě lokality Farmak Olomouc nastala ve Slovnaftu Košice situace, kdy hydrogeologickými vrty nově

vyhloubenými pro pilotní test byla zastižena NAPL. Pilotní test tak opět musel rezignovat na bilancování odstraněných cílových polutantů (v tomto případě NEL), protože rozsah přítomnosti NAPL v kolektoru nebyl znám a v průběhu testu docházelo jak k jejich degradaci v rozpuštěné formě, tak k rozpouštění z NAPL formy. Pilotní test ukázal výrazné pozitivní efekty použití CHP – desorpce a výnos NAPL na hladinu podzemní vody jako důsledky zvýšené teploty, strippingu kyslíkem a pravděpodobně také efektem promývání kolektoru látkami strukturně příbuznými s neionogenními tenzidy, které vznikají částečnou radikálovou oxidací NEL. Reziduální sorpčně vázaná NAPL je přitom klasickými hydraulickými sanačními metodami v přijatelném časovém rámci neodstranitelná a představuje zdroj nadlimitních koncentrací NEL v podzemní vodě.

3.3.4 Odbourávání NAPL cílových látek

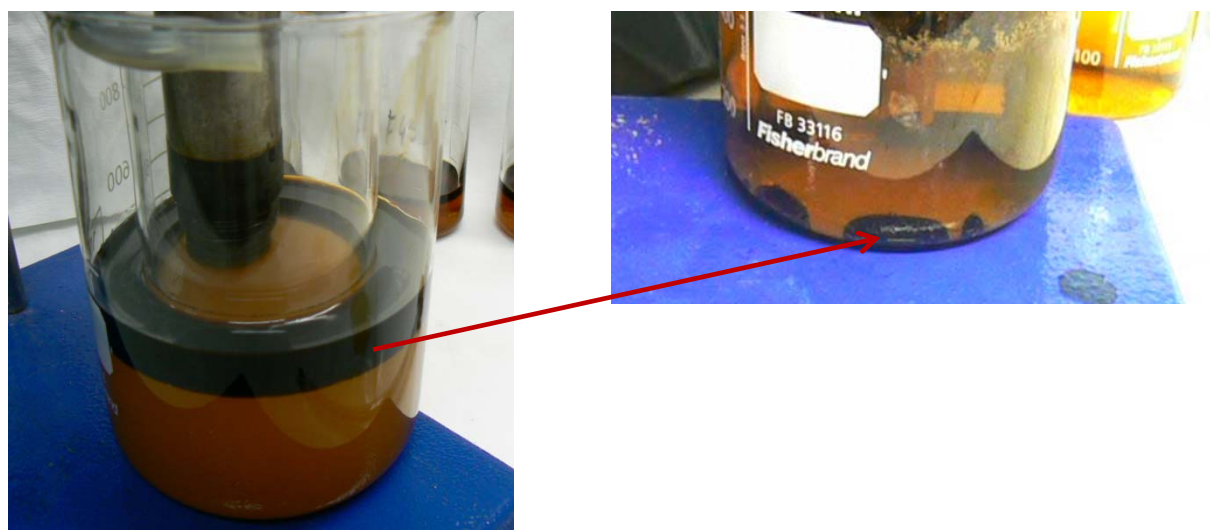
Na všech modelových lokalitách se cílová kontaminace vyskytuje ve zdrojových zónách ve formě NAPL. Ačkoliv některé práce zmiňují ekonomickou neefektivitu aplikace CHP do prostředí kolektoru s NAPL, tento aspekt se týká pouze etapy sanačních prací s masivní přítomností čerpateľné NAPL. V případě reziduální NAPL nebo při výskytu špatně přístupné DNAPL může být naopak použití CHP velice efektivním nástrojem zpřístupňujícím NAPL čerpacím sanačním metodám, které by bez CHP stejného efektu dosahovaly při neúměrně vysokých nákladech. Vedle toho zmiňuje řada prací rychlejší ubývání NAPL v CHP systému, než odpovídá součtu rozpouštění a volatilizace. Autorská skupina prof. Wattse identifikovala superoxidový radikál jako ROS zodpovědnou za odbourávání např. CCl_4 ve formě DNAPL (Smith, Teel, a Watts 2006). Na rozdíl od degradace CCl_4 ve vodném prostředí se jeho degradace ve formě DNAPL může opřít o řadu starších prací dokládajících reakci CCl_4 a $\text{O}_2^{\cdot-}$ v aprotických rozpouštědlech (např. Roberts a Sawyer 1981). Fyzikální procesy rozpouštění NAPL a strippingu z NAPL však hrají podstatnější roli, což platí zejména u těkavých organických látek (látek s vysokou tenzí nasycených par).

Ověřování radikálových reakcí v nevodné fázi není předmětem této práce. V této kapitole jsou zdokumentovány dva praktické projevy kontaktu roztoků CHP s NAPL z lokalit Farmak Olomouc a Slovnaft Košice. Kontaktní testy byly realizovány s cílem zachytit v laboratorním měřítku procesy, které by mohly být zdrojem problémů při setkání větších množství LNAPL a roztoků H_2O_2 v měřítku terénním.

3.3.4.1 Farmak Olomouc

NAPL z lokality Farmak Olomouc (vrt SM-18) je tvořena ze 66 % toluenem, ze 33 % chlorbenzenem a méně než 1 % zaujímá PCE a další organické látky. Obrázek 12 ukazuje transformaci této LNAPL na DNAPL při dávce H_2O_2 nedostačující k jejímu kompletnímu odpaření/rozpuštění/odbourání. Změna složení a tím i hustoty z vyšší na nižší než 1000 g.l^{-1} představuje v prostředí kolektoru podstatnou změnu v chování NAPL – její postupné klesání k bázi kolektoru. Co se týče volby režimu aplikace H_2O_2 , jako vhodnější se pro místa s podobnou situací jeví kontinuální režim zásaku, při kterém je možnost transformace LNAPL na DNAPL menší.

Obr. 13: Transformace LNAPL na DNAPL při aplikaci nízkých dávek H_2O_2



3.3.4.2 Slovnaft Košice

NAPL z lokality Slovnaft Košice (odběr z hladiny podzemní vody při odtěžbě zemin v oblasti vrtu HSK-203, viz příloha 3) je tvořena dieselovou frakcí ropných látek. Obr. 13 ukazuje intenzivní tvorbu pěny, pokud je ke standardnímu složení matrice testu (250 g zeminy + 500 ml podzemní vody) přidáno 10 ml NAPL.

Za tento efekt jsou pravděpodobně zodpovědné reakce NEL s ROS, vedoucí ke tvorbě alkoxyderivátů, které mají vlastnosti povrchově aktivních látek (neionogenních tenzidů).

Produkce pěny je výrazně omezena v přítomnosti citronové kyseliny.

Obr. 14: Tvorba pěny z NAPL ropných látek



Bez citronové kyseliny (vlevo) a s citronovou kyselinou 10 g.l⁻¹ (vpravo)

3.3.5 Dílčí shrnutí – odbourávání cílových polutantů

Laboratorními testy byla prokázána odbouratelnost toluenu, chlorbenzenu, krezolů, chlorovaných ethenů a ropných látek dieselové frakce. Naopak za persistentní látky je v systému CHP nutno pokládat chlorované methany a freony. Jelikož byla provedenými testy zpochybněna možnost reduktivní degradace CCl_4 , měla by být degradabilita dalších perchlorovaných látek systémem CHP brána jako přinejmenším neprokázaná. To se týká zejména hexachlorethanu, který ale není jako polutant zastoupen na modelových lokalitách. Laboratorní testy jako součást technologie ISCO by měly přinášet kompletní bilanci degradovaných látek včetně identifikace meziproduktů a koncových produktů. Jen takto detailním ověřováním mohou být včas na pravou míru uvedena zavádějící východiska z odborné literatury.

Znalost přesné kinetiky degradace jednotlivých látek v podmínkách nastávajících po aplikaci CHP není pro dimenzování sanačních systémů nezbytná. Podstatná je řádová velikost rychlostní konstanty polutantu pro reakci s hydroxylovým radikálem – za dostatečnou jsou pokládány hodnoty alespoň $n \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ze své podstaty je součástí aplikace CHP k sanaci kolektorů s kontaminací těkavými látkami vždy jejich přenos do půdního vzduchu bez ohledu na jejich odbouratelnost. Proto by využití CHP mělo být kombinováno s odsáváním půdního vzduchu z reaktivní zóny. Při dimenzování filtračních prvků ventingu je potřeba zohlednit velké hmotnostní toky cílových polutantů

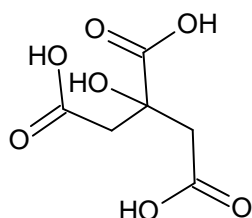
v úvodních dnech zásaku v případě, že jsou indicie pro přítomnost reziduální nebo volné NAPL. V takových případech jsou nutné velké objemy filtrů s dostatečnou kapacitou sorbentu a zdvojené filtry pro možnost kontinuálního provozu ventingu. Jak ukázal monitoring složení vzdušin v průběhu pilotních testů, O₂ může být jejich dominantní složkou. To je rovněž potřeba zohlednit při volbě sorbentu, protože některé polutanty mohou být za těchto podmínek sorbovány jen omezeně např. na klasické aktivní uhlí.

3.4 Stabilizace peroxidu vodíku

Stabilizace peroxidu vodíku je nezbytnou součástí technologie CHP, pokud nemá být sanovaná oblast prostoupěna sítí aplikačních vrtů o velké hustotě (např. 1x1 m). Současný vývoj cen penetračních vrtných souprav sice pomalu činí i takové řešení proveditelným, nicméně ekonomicky nenáročné způsoby stabilizace H₂O₂ mohou přinášet značné úspory prostředků vynaložených na vlastní peroxid vodíku. Nejzákladnějším způsobem omezení ROS-neproduktivní spotřeby peroxidu vodíku je řízení jeho dávkování ve vazbě na teplotu kolektoru (detaily v kap. 3.4.2.). Druhým způsobem omezení rychlosti spotřeby H₂O₂, který byl studován v laboratorním i terénním měřítku během zpracování této práce, je přítomnost citronové kyseliny, resp. citronanu draselného v oxidovaných maticích.

Stabilizace citronovou kyselinou byla výhradně nebo variantně testována na všech modelových lokalitách. Cílem testů bylo ověřovat vliv klíčových složek reakčních systémů (navážka zeminy, obsah Fe vs dávka CA, teplota) na rychlost spotřeby H₂O₂. Hodnota pH nemá (při potlačení srážení Fe-oxihydroxidů citronovou kyselinou) na rychlost spotřeby H₂O₂ tak významný vliv. Součástí kap. 3.4.2 jsou výsledky testů získané s maticemi z dalších lokalit plánovaných k aplikacím CHP (Permon Křivoklát a Tlaková plynárna Úžín).

3.4.1 Základní vlastnosti citronové kyseliny a jejích Fe komplexů



3-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová kyselina

cas	77-92-9
molární hmotnost	192,124

Kyselina citronová (H_4cit) může díky třem karboxylovým a jedné hydroxylové funkční skupině čtyřnásobně disociovat (při logaritmickém vyjádření je $pK_1 = 3,13$, $pK_2 = 4,76$, $pK_3 = 6,4$ a $pK_4 \div 11$), přičemž deprotonací vznikající anionty jsou označovány $(H_3cit)^- \rightarrow (H_2cit)^{2-} \rightarrow (Hcit)^{3-}$ a $\rightarrow (cit)^{4-}$. Koordinační chemie komplexů železa a citronové kyseliny není dosud zcela známa ani v pevné fázi, ani v roztocích. Dosud nejsou komerčně dostupné precizně strukturně definované materiály (viz. Kolář 2008) a v odborné literatuře panuje roztržitost jak v metodikách přípravy a názvosloví, tak v předpokládané struktuře Fe(III)-CA komplexů.

Problematicke struktury pevných komplexů Fe(III)-CA se intenzivně věnuje např. skupina okolo I. Gautier-Luneau. Ta podává ve svých pracích přehled o známých pevných strukturách Fe(III)-CA (Pierre a Gautier-Luneau 2000 a Gautier-Luneau et al. 2005): jednojaderný komplex $[Fe(cit)_2]^{5-}$, dvoujaderné komplexy $[Fe_2(cit)_2(H_2O)_2]^{2-}$ a $[Fe_2(Hcit)_3]^{3-}$, osmijaderný komplex $[Fe_8(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_2(cit)_6(OAc)_2(im)_2]^{8-}$ a devítijaderný komplex $[Fe_9O(cit)_8(H_2O)_3]^{7-}$. Předpokládá 5 základních módů koordinace mezi Fe a 1 až 2 CA, jichž se vždy účastní hydroxylová skupina na C2.

Ke strukturám Fe(III)-CA v roztocích se nejčerstvěji vyjádřili A. M. N. Silva a kol. (Silva et al. 2009), kteří selektují výstupy dřívějších prací a doplňují je vlastními poznatky z ESI-MS experimentů:

- Mírný přebytek CA nad Fe (méně než 10x molárně) nebo přebytek Fe vede ke tvorbě oligomerních, typicky trojjaderných komplexů s dosud neidentifikovanou strukturou.
- Při přebytku CA nad Fe více než 10x molárně dominuje komplex $[Fe(cit)_2]^{5-}$.
- Nižší hodnoty pH favorizují vznik oligomerních komplexů, zatímco vyšší hodnoty pH vedou opět spíše ke komplexu $[Fe(cit)_2]^{5-}$.
- V blízkce neutrálních oblastech pH a při přibližně ekvimolárním zastoupení Fe(III) a CA vznikají polymerní červenohnědé kulovité struktury o molární hmotnosti $n \cdot 10^5$, jejichž základní jednotkou je jednojaderný komplex $[Fe(cit)]^-$.
- V roztocích dosud nebyly rozpoznány podmínky existence jen jedné formy Fe(III)-CA komplexů, vždy je přítomno několik forem současně.

Je zřejmé, že při neznalosti základních zákonitostí tvorby a transformací Fe(III)-CA komplexů v jednoduchém systému s deionizovanou vodou se lze jen obtížně věnovat základnímu výzkumu v komplikovaných systémech se zeminou jako jednou ze složek reakční matrice. Nejde jen o účast dalších komplexace schopných kovů, ale i dalších organických a anorganických ligandů, jejichž přítomnost vede ke vzniku struktur směsných komplexů.

Tématika přítomnosti CA v právě takových systémech je ale již cca 20 let studována autory z oblasti výzkumu aplikovaného, konkrétně jako jedna z modifikací Fentonova činidla.

Zájem o komplexační činidla jako modifikátory Fe-katalyzované Fentonovy reakce iniciovala práce autorů Sun a Pignatello (Sun a Pignatello 1992). Ve stejné době byly již rutinně používány Fe-CA komplexy při studiu kinetiky produkce OH^\bullet ve foto-Fentonově systému (Zepp, Faust, a Hoigne 1992), kde se využívá fotokatalytické schopnosti Fe-CA k redukci Fe do stavu 2^+ . Detailní srovnání vlivu poměrů mezi DTPA, EDTA a CA k Fe na redox oscilaci $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -CA pomocí cyklické voltametrie přinesli Engelmann a kol. (Engelmann et al. 2003). Tito autoři uvádějí aktivitu Fe-CA v ROS produktivním rozkladu H_2O_2 v rozsahu molárních poměrů CA:Fe od 0,5:1 do 15:1. Seol a Javandel (Seol a Javandel 2008) se věnovali vsádkovým a kolonovým experimentům s matricí voda/zemina, přičemž testovali efektivitu odbourávání chlorovaných ethenů při různých poměrech dávek Fe(II) a H_2O_2 . Od molárního poměru 1:330 (Fe: H_2O_2) popisují výrazný pokles účinnosti degradace. Konečně Schmidt a kol. (Schmidt et al. 2011) srovnávali přítomnost CA, malonové a fytové kyseliny v CHP systému. Autoři se nezabývali vlivem přítomnosti stabilizátorů na produkci ROS, popisují však CA a fytovou kyselinu jako efektivní stabilizátory H_2O_2 . V této souvislosti je vhodné zmínit ještě starší práci o rychlosti rozpouštění Fe z jeho amorfních a krystalických oxidů pomocí 13-ti různých komplexantů včetně CA (Miller, Zelazny, a Martens 1986). Právě rozpouštění Fe a Mn minerálů lze pokládat za příčinu snížené reaktivity H_2O_2 s kolektorovými matricemi.

Zájem o technologické využití CHP stabilizovaného organickými kyselinami dokládají také dizertační práce C. Ciottiho (Ciotti, C. 2010) a L. R. Bennedsena (Bennedsen 2011). Využití Fe-CA komplexů pro foto-Fentonovu reakci (ex-situ on site) se věnuje dizertační práce M. Koláře (Kolář 2008).

Výsledky testů realizovaných pro účely ověření stabilizace H_2O_2 citronovou kyselinou jsou rozděleny do dvou podkapitol. Kapitola 3.4.2. prezentuje výsledky laboratorních testů, které ověřily závislost rychlosti spotřeby H_2O_2 na teplotě v systémech s a bez CA. Kapitola 3.4.3. navazuje na toto téma několika komentáři k vývoji teploty v průběhu pilotních testů.

3.4.2 Stabilita H_2O_2 – vliv teploty, obsahu Fe a dávky CA

V následujících testech se vzorky z lokalit Spolchemie Ústí nad Labem, Slovnaft Košice, Úžín a Permon Křivoklát byla ověřována rychlost spotřeby H_2O_2 při různých teplotách (20, 30, 40, 50 a 60 °C). Rychlost spotřeby H_2O_2 byla také sledována v systémech s přítomností CA. Ověřovány byly různé molární poměry CA : $\text{Fe}_{\text{celk.}}$, většinou se vycházelo z poměru 1:1. Nemíchané reaktory s obsahem 50 g zeminy a 100 ml roztoku H_2O_2 v podzemní vodě byly po

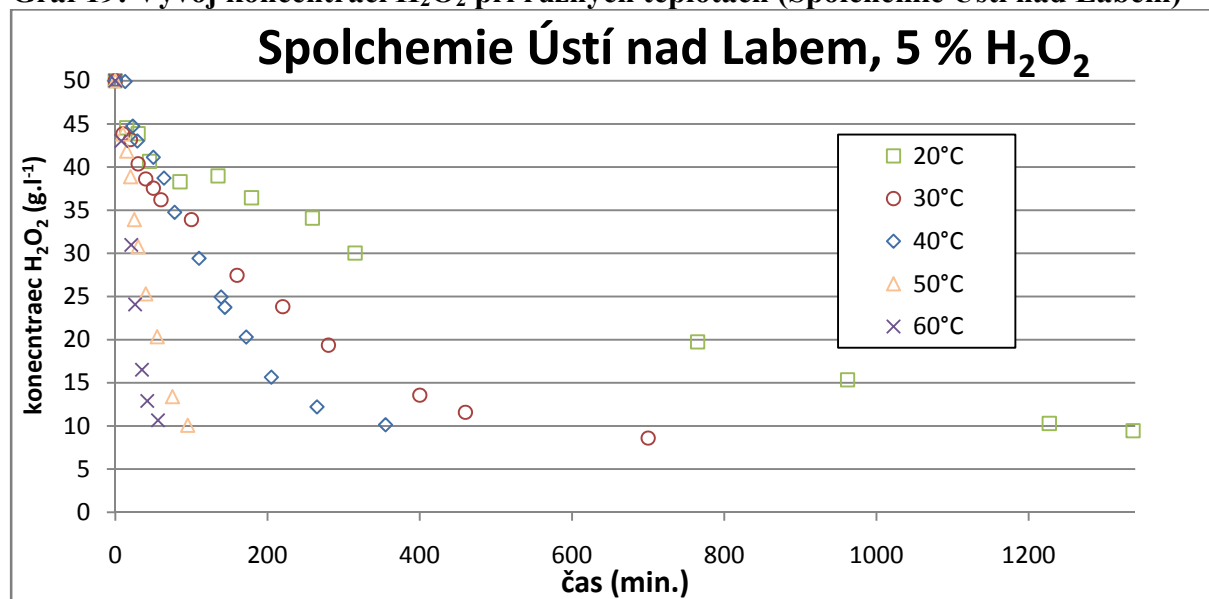
dobu testu umístěny v lázních temperovaných na danou teplotu. Koncentrace H_2O_2 byly monitorovány do poklesu alespoň na koncentraci $c_{1/5} = 0,2 \cdot c_0$ (10, resp. 2 g.l^{-1}). Spotřeba H_2O_2 v reaktoru vyhovuje kinetickému modelu pseudo prvního řádu reakce. Pro všechny testy byly proto měřené koncentrace H_2O_2 graficky znázorněny jako časová závislost $\ln [\text{H}_2\text{O}_2]$. Tento přístup umožňuje po proložení lineárních regresních přímek přehledné porovnání všech reakčních systémů pomocí parametru $t_{1/2}$ (poločas rozkladu H_2O_2). Pro reakce pseudo prvního řádu platí:

$$t_{1/2} = - \frac{0,693}{k}$$

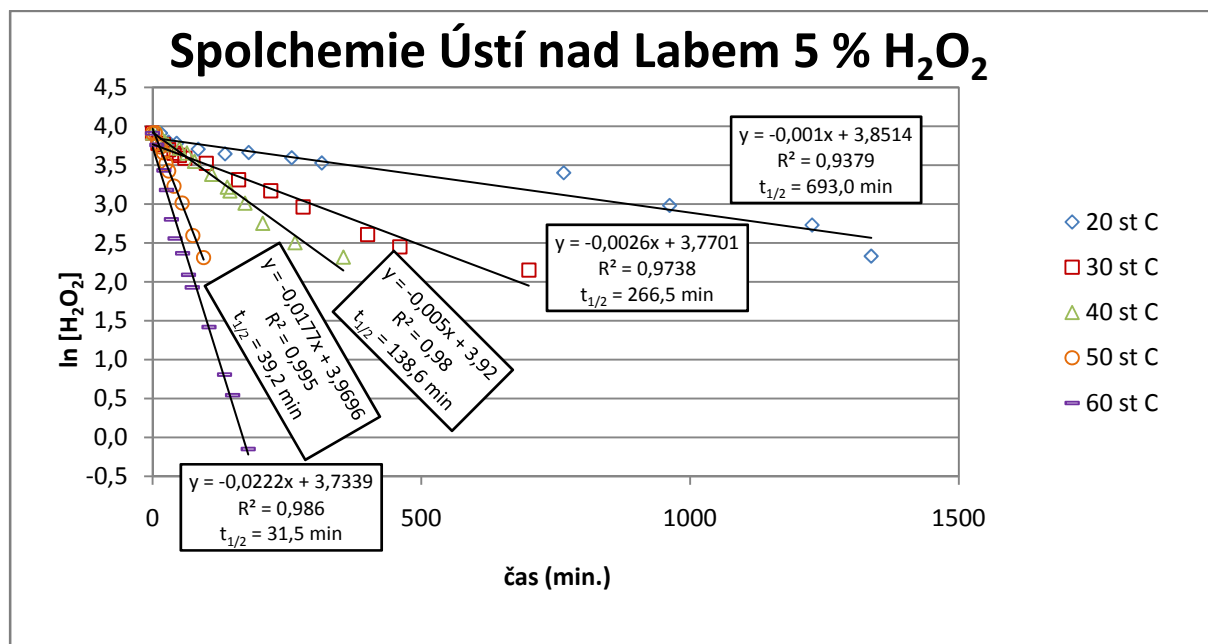
kde k je směrnice lineární regresní přímky.

Následující grafy přinášejí srovnání rychlostí spotřeby 5 % H_2O_2 zeminou 3 z lokality Spolchemie Ústí nad Labem. Originální data jsou zobrazena v grafu 19 a jejich logaritmy v grafu 20. Poločas rozpadu $t_{1/2}$ se s rostoucí teplotou reaktorů exponenciálně zkracoval, jak je zřejmé z grafu 21. Tento test ilustruje důležitost monitoringu teploty během terénních aplikací H_2O_2 a řízení zásaku tak, aby teplota narůstala pouze minimálně.

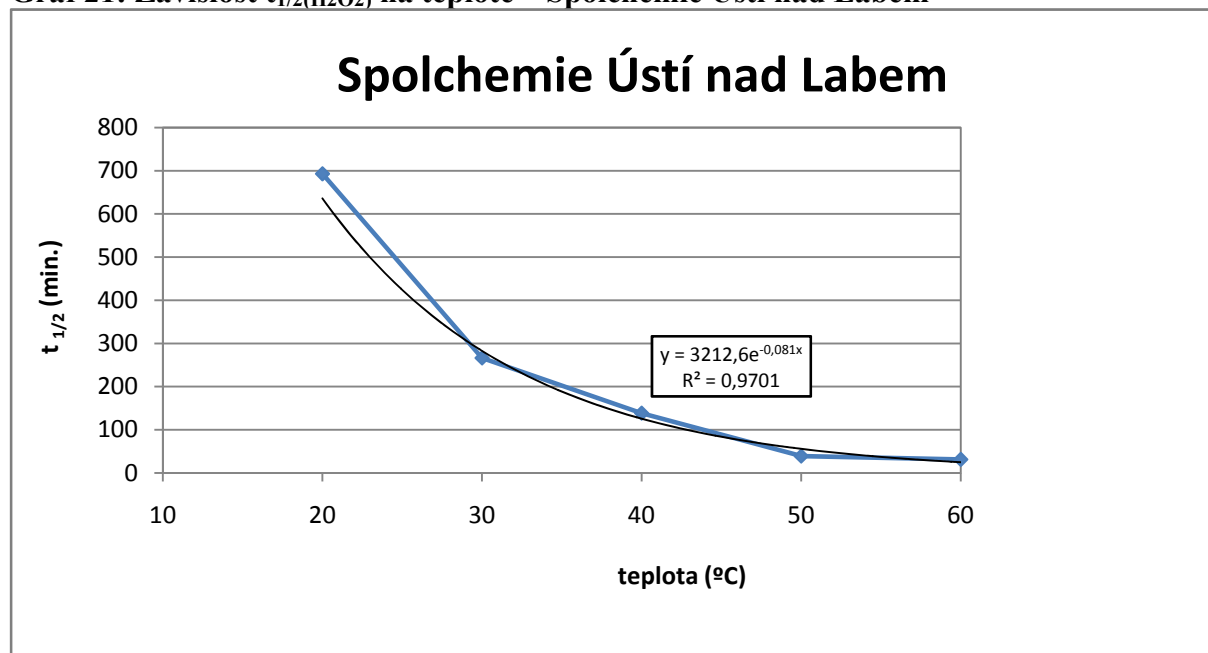
Graf 19: Vývoj koncentrací H_2O_2 při různých teplotách (Spolchemie Ústí nad Labem)



Graf 20: Výpočet $t_{1/2}(\text{H}_2\text{O}_2)$ nestabilizovaného – Spolchemie Ústí nad Labem



Graf 21: Závislost $t_{1/2}(\text{H}_2\text{O}_2)$ na teplotě – Spolchemie Ústí nad Labem

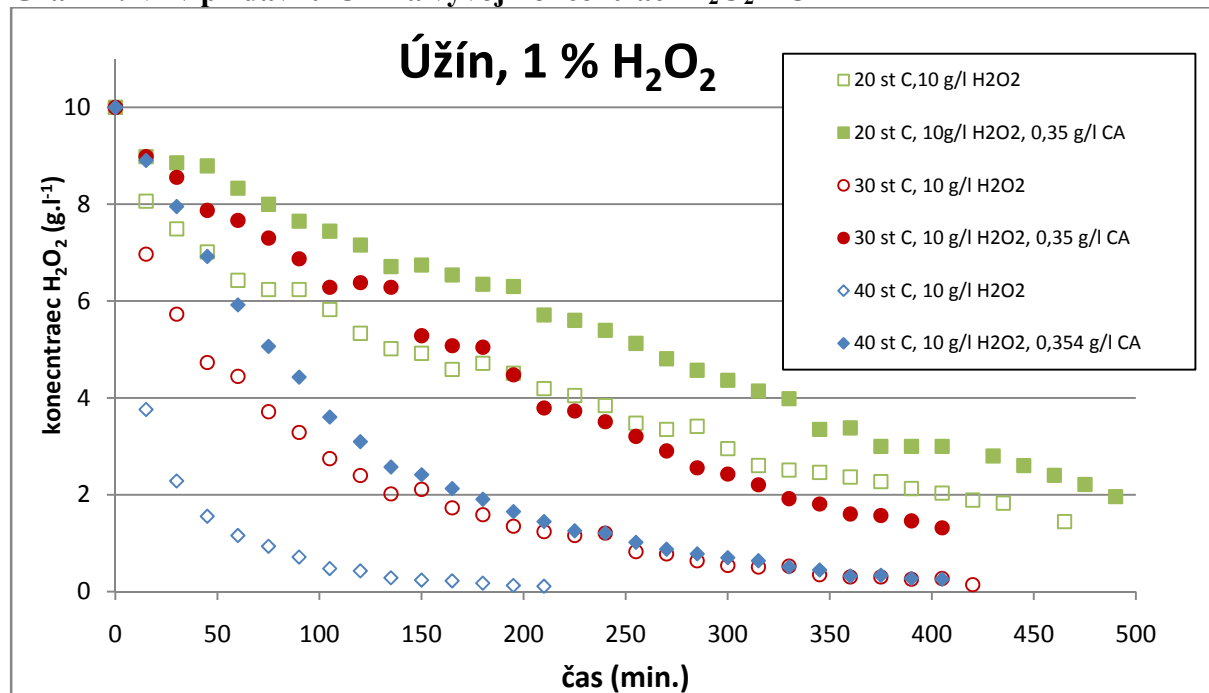


Obdobným zpracováním kinetických dat byly získány $t_{1/2}$ pro řadu dalších reakčních systémů, jejichž přehled je uveden v tabulkách 11 a 12.

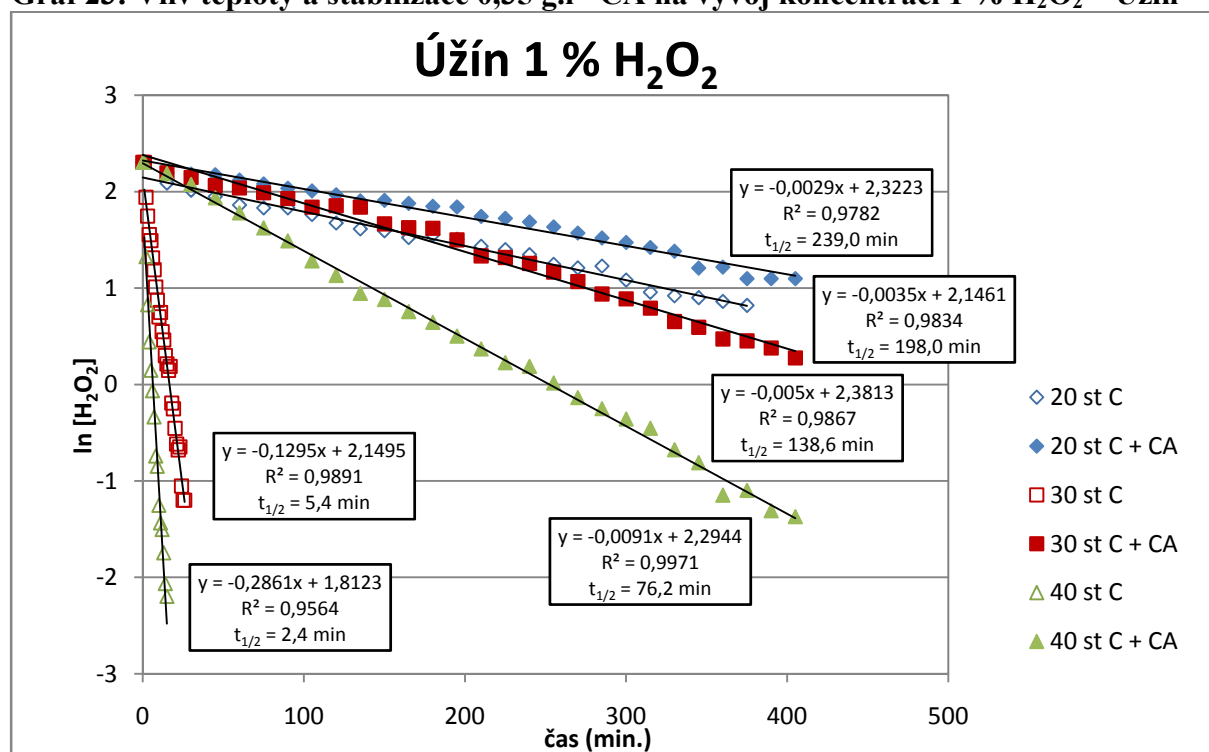
Tabulka 11: $t_{1/2}$ v závislosti na obsahu $Fe_{celk.}$, CA a teplotě – Spolchemie Ústí nad Labem

zemina	teplota °C	nestabilizovaný			stabilizovaný		
		$Fe_{celk.}$ g.kg ⁻¹	H ₂ O ₂ %	$t_{1/2}$ min	CA: $Fe_{celk.}$ -	H ₂ O ₂ %	$t_{1/2}$ min
3	20	0,78	5,0	693,0	-	-	-
3	30	0,78	5,0	266,5	-	-	-
3	40	0,78	5,0	138,6	-	-	-
3	50	0,78	5,0	39,2	-	-	-
3	60	0,78	5,0	31,5	-	-	-
1	40	1,02	5,0	31,8	-	-	-
1	40	1,02	-	-	0,17	5,0	43,3
1	40	1,02	-	-	1,71	5,0	182,4
2	40	1,24	5,0	37,9	-	5,0	-
2	40	1,24	-	-	0,14	5,0	56,8
2	40	1,24	-	-	1,41	5,0	1159,0
3	40	0,78	5,0	111,8	-	-	-
3	40	0,78	-	-	0,22	5,0	169,0
3	40	0,78	-	-	2,24	5,0	2310,0

Podobně detailní kinetická data byla získána pro materiál z lokality Úžín. V testu bylo z důvodu nízkého obsahu $Fe_{celk.}$ pracováno s 1 % H₂O₂ (grafy 22 a 23).

Graf 22: Vliv přidavků CA na vývoj koncentrací H₂O₂ – Úžín


Graf 23: Vliv teploty a stabilizace 0,35 g.l⁻¹ CA na vývoj koncentrací 1 % H₂O₂ – Úžín

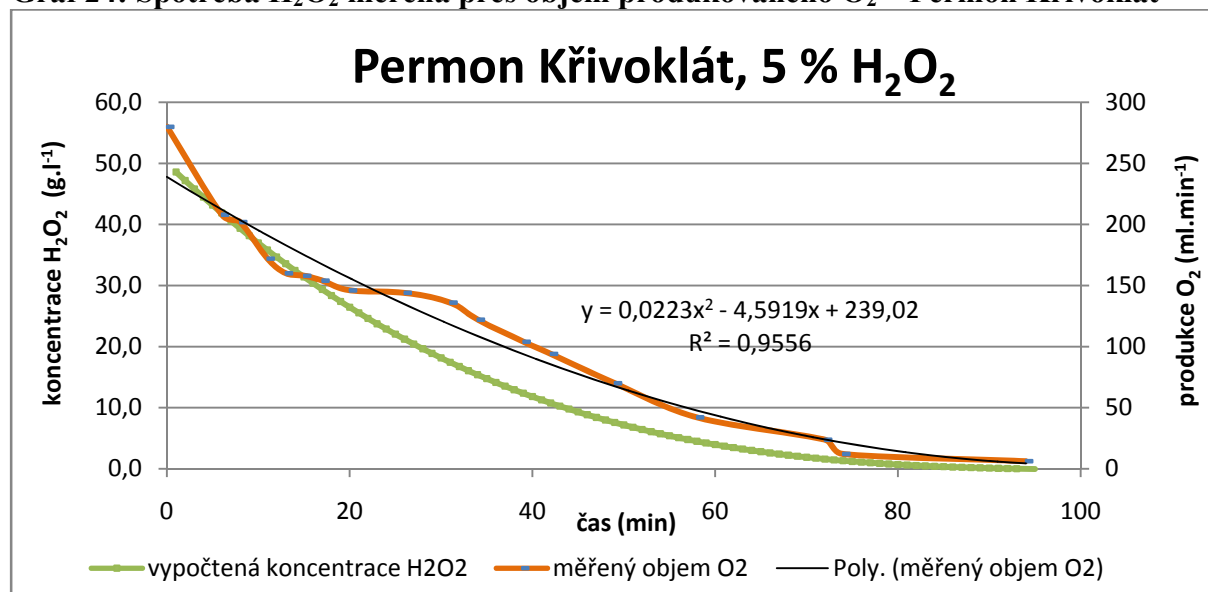


Tabulka 12: t_{1/2} v závislosti na obsahu Fe_{celk.}, CA a teplotě – ostatní lokality

lokality	teplota °C	nestabilizovaný			stabilizovaný		
		Fe _{celk.} g.kg ⁻¹	H ₂ O ₂ %	t _{1/2} min	CA:Fe _{celk.} -	H ₂ O ₂ %	t _{1/2} min
Úžín	20	0,20	1,0	198,0	-	-	-
Úžín	20	0,20	-	-	1,0	1,0	239,0
Úžín	30	0,20	1,0	5,4	-	-	-
Úžín	30	0,20	-	-	1,0	1,0	138,6
Úžín	40	0,20	1,0	2,4	-	-	-
Úžín	40	0,20	-	-	1,0	1,0	76,2
Slovnaft Košice	20	1,36	5,5	86,6	-	-	-
Slovnaft Košice	20	1,36	-	-	4,3	5,5	3465,0
Permon Křivoklát	20	2,95	5,0	15,0	-	-	-
Permon Křivoklát	20	2,95	-	-	0,3	5,0	1732,5

Pro test spotřeby H₂O₂ se vzorky z lokality Permon bylo použito automatizované měření produkovaných objemů kyslíku s následným stechiometrickým přepočtem na spotřebovaný H₂O₂ (graf 24). Paralelně s tím byl obsah H₂O₂ ve vzorku sledován spektrometricky. Obě metody vykázaly dobrou shodu a indikovaly relativně rychlou spotřebu H₂O₂ již při 20 °C.

Graf 24: Spotřeba H_2O_2 měřená přes objem produkovaného O_2 – Permon Křivoklát



Výsledky testů ukázaly, že:

- CA stabilizuje H_2O_2 v reakčních systémech při všech testovaných teplotách,
- rychlost spotřeby H_2O_2 nelze predikovat na základě znalosti obsahu $\text{Fe}_{\text{celk.}}$ u nestabilizovaných systémů, ani na základě definovaných poměrů mezi CA a $\text{Fe}_{\text{celk.}}$ u stabilizovaných systémů,
- v systému s jílovitou zeminou 1 ze Spolchemie Ústí nad Labem se při obdobné dávce CA stabilizační efekt projevoval výrazně méně, než u vzorků 2 a 3 chudých na jílovou složku, jílové minerály jsou tedy aktivními účastníky rozkladu H_2O_2 ,
- již nárůst teploty ze 20-ti na 30 °C vede k prudkému zkrácení $t_{1/2}$ H_2O_2 u nestabilizovaného H_2O_2 , u stabilizovaných systémů není zkrácení $t_{1/2}$ H_2O_2 při rostoucí teplotě tak výrazné.

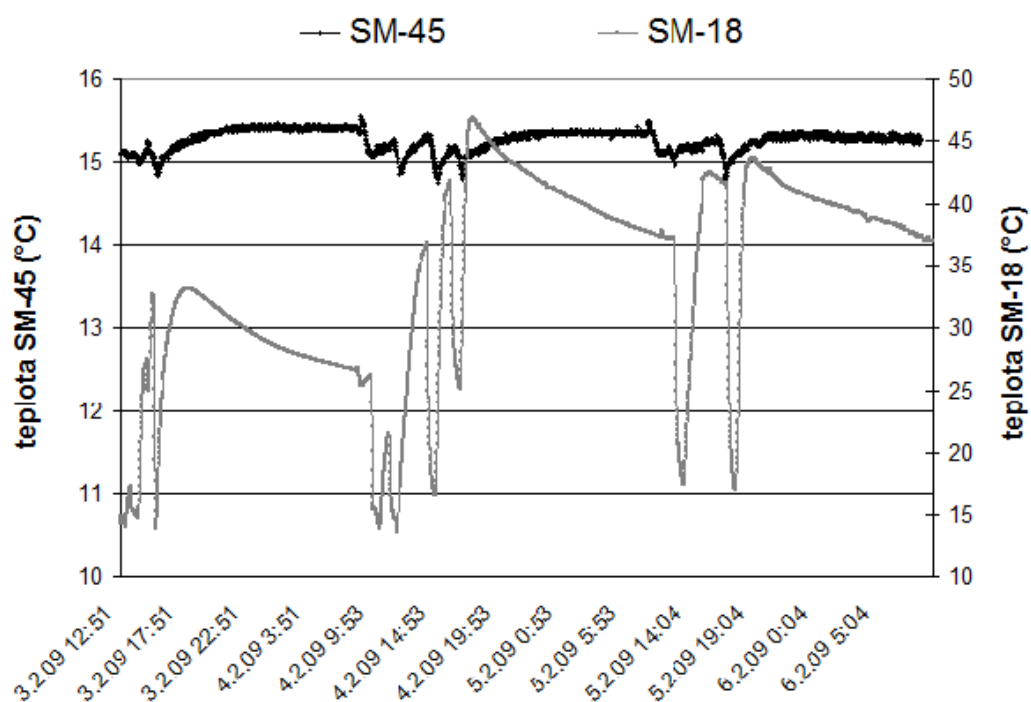
Systematický výzkum chování materiálů průlinových kolektorů v CHP systému se stabilizací citronovou kyselinou bude do budoucna vyžadovat detailnější mineralogickou a mikrobiologickou charakterizaci vzorků, stejně jako detailnější testování závislosti $t_{1/2}$ H_2O_2 na teplotě a formě přítomných Fe-CA komplexů. Cílem je posun technologie CHP do funkčního automatizovaného celku tvořeného provázanými systémy sběru terénních dat, jejich vizualizace a řízeného dávkování H_2O_2 a CA podle dvou základních protichůdných potřeb:

- maximalizace produkce ROS,
- maximalizace exotermní spotřeby H_2O_2 v definovaném místě pro účel termodesorpce a strippingu.

3.4.3 Stabilizace H₂O₂ – pilotní testy

Následující graf zachycuje vývoj teplot v aplikačním vrtu SM-18 a pozorovacím vrtu SM-45 během jedné z etap pilotní aplikace CHP ve Farmaku Olomouc. Oproti ostatním pilotním testům, kdy bylo využíváno jen autochtonní Fe, byl v tomto případě dávkován zdroj Fe²⁺ (FeSO₄·7H₂O). Teploty v aplikačním vrtu dosahovaly běžně k 50 °C. V kontextu s předchozí kapitolou je zřejmé, že tento způsob aplikace H₂O₂ nebyl zdaleka optimální pro jeho transport kolektorem. Přestože je z grafu zřejmá komunikace podzemních vod v obou vrtech, v pozorovacím vrtu SM-45 (ve vzdálenosti 4,1 m) nebyla detekována přítomnost H₂O₂. Při zahájení provozní etapy sanace bylo i na této lokalitě využito pouze autochtonní Fe jako katalyzátor Fentonovy reakce.

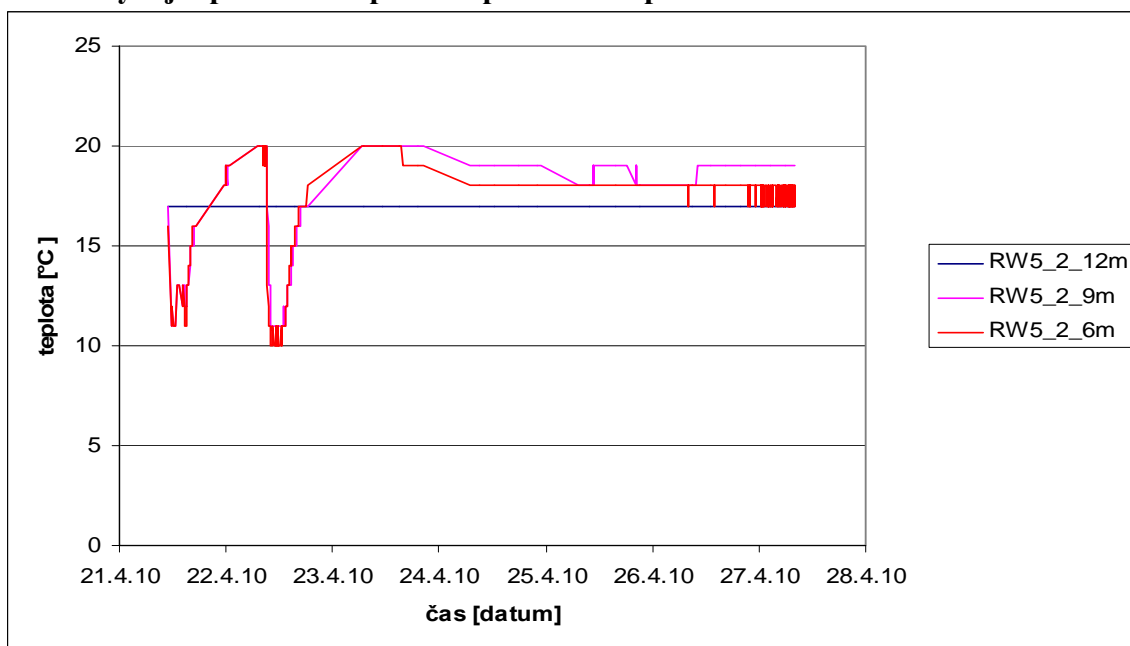
Graf 25: Vývoj teploty v průběhu pilotních testů – Farmak Olomouc



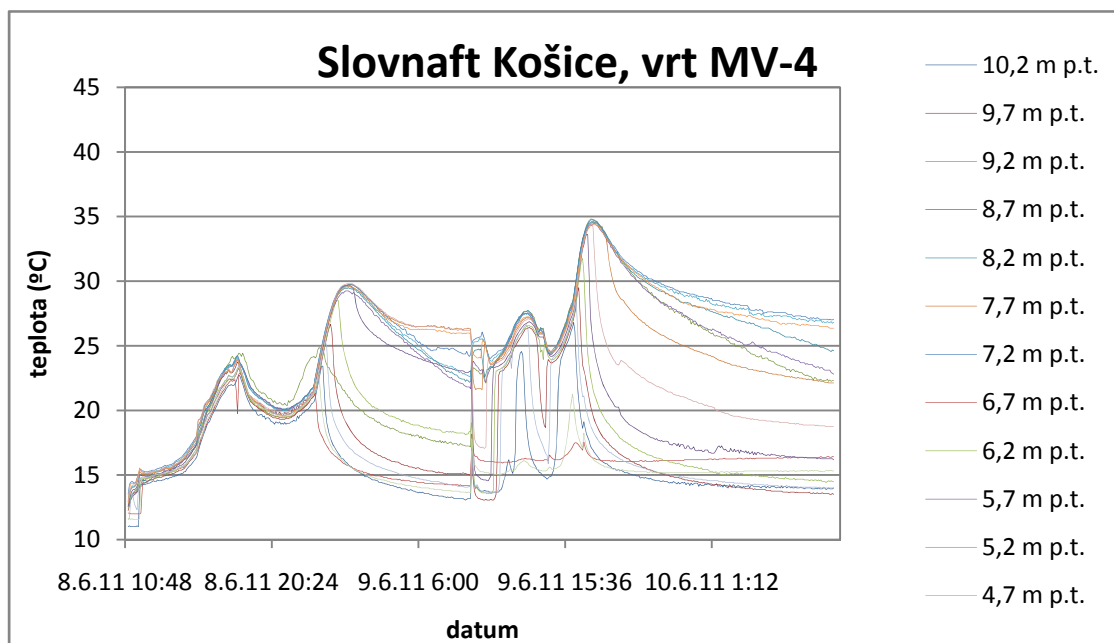
Důležitost monitoringu teploty během terénních aplikací je také dána nepřenositelností statických laboratorních výsledků do reálného dynamického systému kolektoru. Heterogenita kolektoru přispívá k tomu, že koncentrační gradienty všech klíčových složek nejsou v reaktivní zóně predikovatelné. Proto je spíše upřednostňován přístup on-line monitoringu a řízení aplikací před jejich matematickým modelováním. Podmínkou pro funkčnost tohoto přístupu je dostatečně detailní síť měřicích míst v kolektoru. Původní jedno – a třibodový monitoring teploty ve vrtu byl na modelových lokalitách postupně nahrazen monitoringem profilovým. Ve vrtném profilu tak je v současných provozních etapách sanačních prací instalováno např. 10 ks teplotních čidel jak v aplikačním, tak i v několika pozorovacích

vrtech, a software umožňuje defakto kontinuální vizualizaci teplotního pole v reálném čase. Sledování rychlosti odezvy teplotních polí na provedené úpravy v koncentracích H_2O_2 a CA umožňuje hydrogeologickou interpretaci aplikačních etap a následně další optimalizaci dávkování H_2O_2 a CA. Na základě profilového měření teplot se například dají určit hloubkové úrovně přítoku chladnějších nebo teplejších vod do monitorovaných vrtů a v hrubých rysech lze pomocí profilového měření teplot sledovat rovněž pohyb hladiny podzemní vody ve vrtu.

Graf 26: Vývoj teplot během pilotní aplikace ve Spolchemii Ústí nad Labem



Graf 27: Vývoj teplot během pilotní aplikace ve Slovnaftu Košice



3.4.4 Dílčí shrnutí

Teplota je klíčovým fyzikálně chemickým parametrem při transportu roztoků peroxidu vodíku kolektorem podzemní vody. Migraci reaktivní zóny a ovlivněných podzemních vod lze sledovat rovněž pomocí dalších parametrů (Eh, pH, rozpuštěný kyslík), ale pouze v případě teploty je investice do detailního monitorovacího systému ekonomicky přijatelná a má potenciál k dalším přínosům v podobě vizualizace hydraulických poměrů na lokalitě a v podobě efektivnějšího dávkování komponent Fentonovy reakce. Udržení nízké teploty v kolektoru lze chápat jako základní formu stabilizace H_2O_2 .

Na laboratorní a terénní úrovni bylo ověřeno, že dávkováním citronové kyseliny do Fentonových roztoků dochází ke stabilizaci H_2O_2 vyjádřené jako prodloužení jeho $t_{1/2}$. Přidávky CA vedou ke stabilizaci H_2O_2 v širokém rozsahu teplot. Bylo realizováno pouze omezené množství experimentů věnujících se:

- roli doby kontaktu CA s matricí kolektoru (roli formy Fe-CA komplexů a jejich strukturní transformaci v čase a dopad této transformace na jejich katalytickou účast ve Fentonově reakci),
- roli dávkování CA z pohledu konkurenčních reakcí mezi CA a hydroxylovým radikálem.

Těmto aspektům využití CA pro stabilizaci H_2O_2 by měla být věnována další výzkumná pozornost.

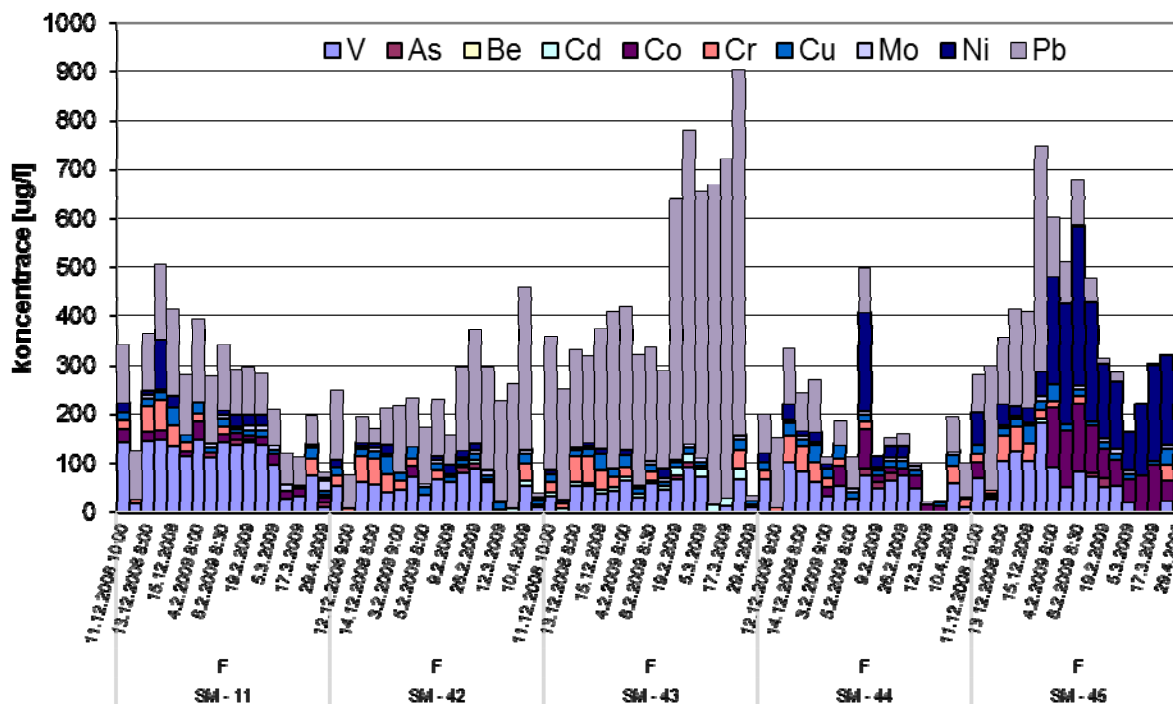
3.5 Mobilizace TK

V současné sanační praxi je tolerována dočasná mobilizace TK během epizod aplikace CHP i nad hodnoty „kritérií znečištění zemin a podzemní vody“ dle metodického pokynu MŽP, pokud zásah současně vede k dosažení svého hlavního cíle, tedy splnění sanačních limitů pro organické polutanty. Charakterizace vzorků zemin, které byly z modelových lokalit dodány pro laboratorní testy, neindikovala jejich antropogenní zátěž toxickými kovy (více kap. 3.2.2.). Pro všechny lokality bylo i přesto doporučeno sledování koncentrací TK v průběhu pilotních testů. Následující podkapitoly prezentují terénní výsledky stanovení TK na modelových lokalitách.

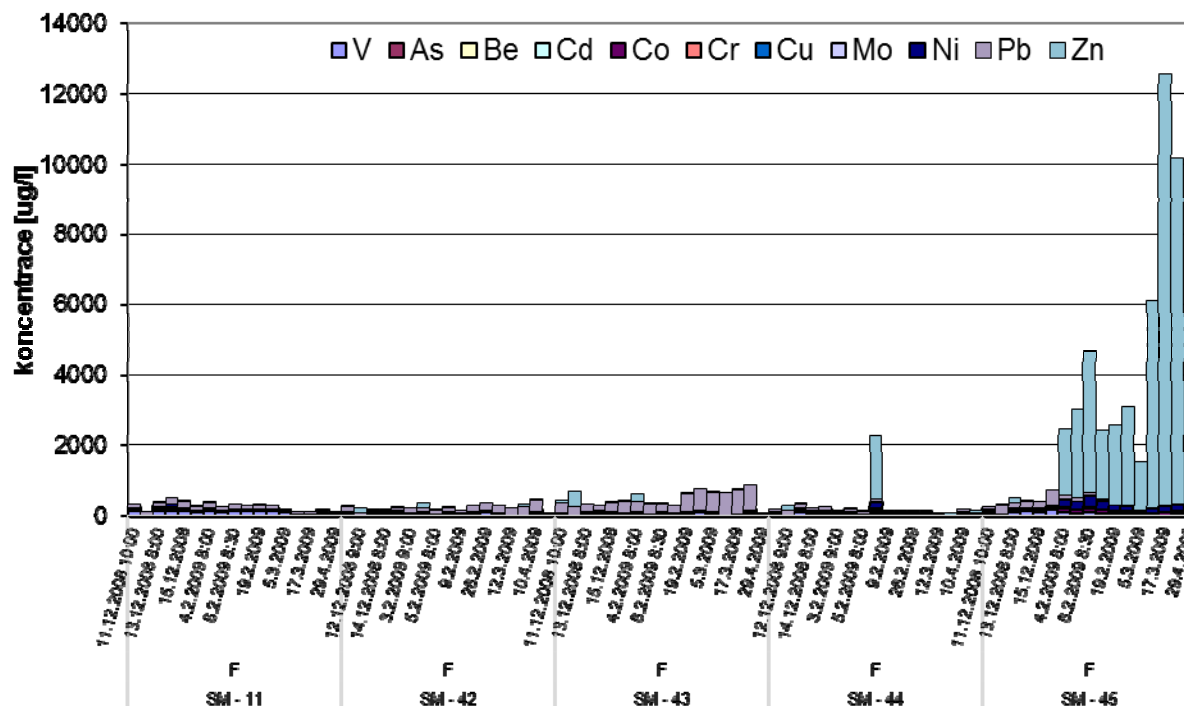
3.5.1 Farmak Olomouc

Graf 28 zobrazuje nejcitlivější rozlišení měřených koncentrací TK. V grafu 29 je přidána datová řada pro Zn, čímž vyniká výrazný rozdíl mezi vysokými koncentracemi mobilizovaného Zn a ostatními TK ve vrtu SM – 45 (viz změnu měřítka osy y).

Graf 28: Pilotní test Farmak Olomouc – koncentrace TK (bez Zn a vrtu SM - 18)



Graf 29: Pilotní test Farmak Olomouc – koncentrace TK (včetně Zn, bez SM – 18)

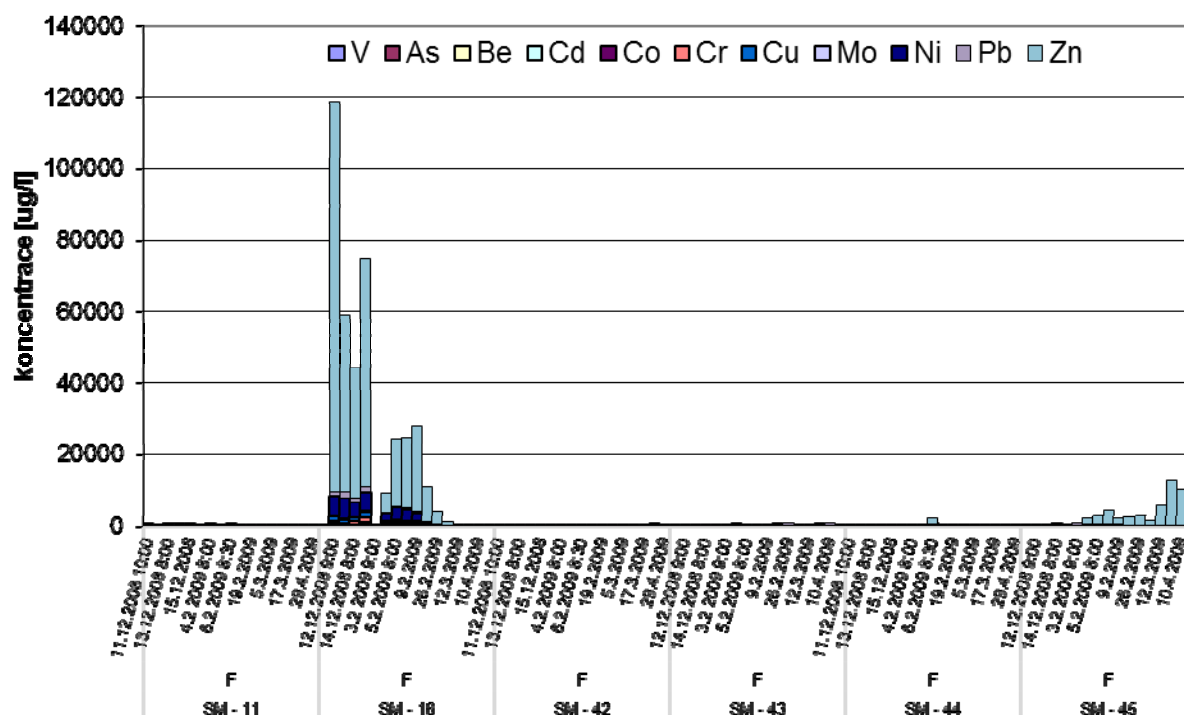


Zn může být v jílech běžně obsažen v množství okolo 100 mg.kg^{-1} (Pitter 1999). Monitoring koncentrací ukazuje, že v případě razantního CHP průběhu může být většina přirozeného jílově vázaného Zn mobilizována. Na grafu 30 je navíc zobrazen aplikační vrt SM – 18. Je zřejmé, že přes efekt ředění aplikovanými roztoky jsou zde koncentrace nejen Zn (přes 100 mg.l^{-1}), ale také Ni ($5,7 \text{ mg.l}^{-1}$) a Pb ($1,8 \text{ mg.l}^{-1}$) nejvyšší. Z monitoringu TK jsou dále patrné tyto trendy:

- Ovlivněná podzemní voda není transportována do prostoru pozorovacích vrtů SM – 42 ani SM – 11, mobilizované TK jsou lokalizovány na místě aplikace. V případě vrtu SM – 43 je nejasné, jak interpretovat nárůst koncentrací Pb během druhé etapy pilotního testu (cca 3x). Může jít o vývoj nesouvisející s aplikací CHP, ale možné je i šíření ovlivněné podzemní vody preferenčními cestami, např. podél budovy. Při nastoupání hladiny ve vrtu SM – 18 může lokálně docházet k proudění vody i proti generelnímu směru proudění podzemních vod. Na druhou stranu nárůst byl zaznamenán pouze pro Pb a nikoliv pro Zn, který by v takovém případě měl být rovněž přítomen.
- V aplikačním vrtu SM – 18 bylo dosaženo maximálních koncentrací TK v rámci první etapy pilotního testu, v etapě druhé se projevil úbytek TK způsobený předchozím zásakem. V pozorovacím vrtu SM – 45 tomu bylo naopak. To dokládá plošně velice omezený dosah aplikace, který byl dán současným dávkováním H_2O_2 a zdroje Fe (II). Omezený dosah oxidačních účinků aplikovaných roztoků dokládají další parametry sledované během pilotního testu: Především nebyla zdetekována přítomnost H_2O_2 v jiném, než aplikačním vrtu. Hodnoty pH, ORP a rozpuštěného O_2 , dokládají blízkost pozorovacích vrtů SM – 44 a SM – 45 k reaktivní zóně (O_2 až 90 %), ale H_2O_2 v nich přímo detekován nebyl.
- Vedle Zn představují další dočasně mobilizované TK především Ni a Pb.
- Hodnoty koncentrací TK nesvědčí o antropogenní zátěži kolektoru TK

Na lokalitě Farmak Olomouc byl monitoring TK velice podrobný, protože se jednalo o první rozsáhlejší terénní testování CHP v ČR a nebyl znám obsah TK v zeminách v místě aplikace. Zatímco na této lokalitě bylo cílem postihnout monitoringem TK i fázi zpětného poklesu jejich koncentrací, na dalších lokalitách bylo cílem pouze potvrdit závěry laboratorních testů o tom, že kolektor není zatížen masivní spolukontaminací TK.

Graf 30: Pilotní test Farmak Oloumouc – koncentrace TK včetně Zn a vrtu SM - 18



3.5.2 Spolchemie Ústí nad Labem

Vývoj koncentrací TK v pozorovacích vrtech v průběhu terénního testu obsahuje následující tabulka 13.

Tabulka 13: Spolchemie Ústí nad Labem – koncentrace TK během pilotního testu

		Cd	V	Mo	As	Co	Cu	Cr	Ni	Zn	Pb
		mg.l ⁻¹									
AW5-1	23.3.14:30	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	2,28	<0,02
	23.3.17:10	<0,02	0,29	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	2,53	<0,02
	23.3.19:00	<0,02	0,26	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	2,74	<0,02
	24.3.08:00	<0,02	0,25	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	2,38	<0,02
	13.5.2010	<0,02	0,30	0,62	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,32	7,23	<0,02
AW5-2	23.3.14:30	<0,02	0,25	0,38	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	5,82	<0,02
	23.3.17:10	<0,02	<0,02	0,24	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	4,53	<0,02
	23.3.19:00	<0,02	0,28	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	12,89	<0,02
	24.3.08:00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,57	35,88	<0,02
	13.5.2010	<0,02	0,27	0,14	<0,02	0,43	<0,02	<0,02	1,84	42,74	<0,02
AW5-3	23.3.14:30	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	33,95	<0,02
	23.3.17:10	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	1,11	53,75	<0,02
	23.3.19:00	<0,02	<0,02	0,15	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	1,15	5,50	<0,02
	24.3.08:00	<0,02	0,29	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,64	44,18	<0,02
	13.5.2010	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,48	45,40	<0,02

	23.3.14:30	<0,02	0,38	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	33,40	<0,02
	23.3.17:10	<0,02	0,79	0,24	<0,02	0,42	1,35	<0,02	1,24	41,67	<0,02
AW5-5	23.3.19:00	<0,02	1,23	0,67	<0,02	0,44	4,54	<0,02	1,37	22,35	<0,02
	24.3.08:00	<0,02	0,28	<0,02	<0,02	0,88	2,89	<0,02	1,65	15,52	<0,02
	13.5.2010	<0,02	0,53	0,85	0,15	<0,02	5,88	1,41	0,44	11,71	<0,02
	23.3.14:30	<0,02	0,31	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	29,47	<0,02
RW5-2	24.3.08:00	0,13	1,48	1,13	1,36	0,41	8,59	0,29	0,96	126,78	<0,02
	13.5.2010	<0,02	0,31	0,23	<0,02	<0,02	0,92	0,37	0,50	38,78	<0,02
RW5-1	13.5.2010	<0,02	0,47	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,66	24,96	<0,02
RW5-3	13.5.2010	<0,02	0,28	<0,02	<0,02	<0,02	0,30	<0,02	4,58	22,94	<0,02

Podobně jako ve Farmaku Olomouc dosáhly koncentrace některých TK během aplikace CHP úrovní jednotek mg.l^{-1} , v případě Zn pak desítek mg.l^{-1} s maximem 126,78 mg.l^{-1} . Vedle Zn nejvíce narostly koncentrace Cu, Ni, Mo a V. Výsledky monitoringu byly nicméně interpretovány jako neindikující antropogenní nebo přirozeně zvýšenou koncentraci některého TK bránící plnoprovozní aplikaci CHP. Podobně jako ve Farmaku Olomouc se předpokládá zpětná imobilizace TK po transportu podzemní vody z reaktivní zóny do neovlivněného prostředí kolektoru. Na rozdíl od Farmaku Olomouc byla ve Spolchemii Ústí nad Labem reaktivní zóna rozlehlejší, což souvisí jak s hydrogeologickými podmínkami, tak s použitou modifikací CHP (nulový přírůstek Fe (II) a relativně vysoká dávka CA). S větším rozsahem reaktivní zóny souvisí i vyšší počet pozorovacích vrtů zastihnuvších podzemní vodu ovlivněnou mobilizací TK. Přítomnost wolframu byla zjištěna až po pilotním testu a vzhledem k absenci jakýchkoliv limitních parametrů či ukazatelů pro tento prvek nebyly jeho koncentrace na lokalitě dále sledovány.

3.5.3 Slovaft Košice

Vývoj koncentrací TK v pozorovacích vrtech v průběhu terénního testu obsahuje následující tabulka 14.

Tabulka 14: Slovaft Košice – koncentrace TK během pilotního testu

		Cd	V	As	Co	Cu mg.l^{-1}	Cr	Ni	Zn	Pb
	7.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	<0,2
MV-1	13.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	0,08	0,27	0,04	1,45	0,09	<0,2
	23.6.2011	<0,02	0,39	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	0,90	0,10	0,31
	7.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	<0,2
MV-2	13.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	0,06	<0,02	1,33	0,07	<0,2
	23.6.2011	<0,02	0,42	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	0,70	0,13	0,35
	7.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	<0,2

MV-3	13.6.2011	<0,02	0,4	<0,5	0,09	0,2	0,12	0,70	0,17	0,24
	23.6.2011	<0,02	0,4	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	0,57	0,14	0,29
MV-4	7.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	0,97	<0,02	<0,05	0,27	<0,2
	13.6.2011	<0,02	0,3	<0,5	<0,05	0,08	0,03	1,00	0,11	<0,2
	23.6.2011	<0,02	0,4	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	0,41	<0,05	0,25
MV-5	7.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	<0,2
	13.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	0,17	0,05	0,03	0,80	0,14	<0,2
	23.6.2011	<0,02	0,4	<0,5	0,07	<0,02	<0,02	0,59	0,17	0,25
BK-418	7.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	0,43	<0,02	<0,05	0,10	<0,2
	13.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	0,08	0,32
	23.6.2011	<0,02	0,5	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	0,06	<0,2
BK-419	7.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,31
	13.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,29
	23.6.2011	<0,02	0,4	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,43
BK-420	7.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	<0,2
	13.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,30
	23.6.2011	<0,02	0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,43
BK-421	7.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	<0,2
	13.6.2011	<0,02	<0,3	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	0,06	<0,05	<0,2
	23.6.2011	<0,02	0,4	<0,5	<0,05	<0,02	<0,02	<0,05	<0,05	0,28

Monitoring TK ukázal jejich mobilizaci ve vrtech řady MV, u vrtů řady BK se projevila jen omezeně a převážně až 23.6.2011. Významným rozdílem oproti modelovým lokalitám Farmak Olomouc a Spolchemie Ústí nad Labem jsou generelně nižší hodnoty koncentrací TK apředevším absence Zn, přestože navážky biodegradovaných zemin mají vysoký obsah jílových frakcí. Koncentrace TK se pohybovaly pod 1 mg.l⁻¹, pouze koncentrace Ni tuto hodnotu ve vrtech řady MV překračovaly.

3.5.4 Dílčí shrnutí – mobilizace TK

Při aplikaci modifikací CHP s využitím citronové kyseliny jako komplexačního činidla došlo vedle rozpouštění a komplexace Fe také k mobilizaci TK. U dvou ze tří modelových lokalit byl dominantním TK Zn. I když je toxicita a tedy rizikovost Zn významně nižší (a např. kritérium „C“ MŽP pro Zn řádově vyšší) než u ostatních TK, stanovené koncentrace Zn byly u tohoto kovu o dva řády vyšší než koncentrace ostatních TK. Na základě dosavadních výsledků nelze určit, jestli se v případě Zn jedná o preferenční tvorbu komplexů s CA (jak ukazuje např. práce autorů Di Palma a Mecozzi (Di Palma a Mecozzi 2007) nebo jestli jsou lokality antropogenně zatížené kontaminací Zn. Při aplikaci objemů typických pro pilotní

zkoušku ($1 - 2 \text{ m}^3 \text{ } 30 \% \text{ H}_2\text{O}_2$) dochází do několika měsíců k návratu koncentrací TK ve vrtech situovaných v reaktivní zóně na původní hodnoty. Mobilizace TK by tudíž měla patřit ke sledovaným parametrům při plnoprovozním sanačním nasazení CHP, kdy dosahují objemy aplikovaného $30 \% \text{ H}_2\text{O}_2$ řádově stovky m^3 .

Na lokalitě Farmak Olomouc byla zdokumentována jak mobilizace TK v průběhu terénní zkoušky CHP, tak opětovný pokles koncentrací TK po cca 2 měsících od ukončení pilotní aplikace. Současně nebylo indikováno šíření mobilizovaných TK mimo reakční zónu po směru proudění podzemních vod. Zatímco na této lokalitě bylo cílem postihnout monitoringem TK i fázi zpětného poklesu jejich koncentrací, na dalších lokalitách bylo cílem pouze potvrdit závěry laboratorních testů ohledně toho, že kolektor není zatížen masivní spolukontaminací TK. Tento závěr sice pilotní testy potvrdily, nicméně v případě lokality Spolchemie Ústí nad Labem byla dalšími laboratorními pracemi zjištěna zátěž kolektoru wolframem a potenciálně též zinkem. Monitoring TK má proto na lokalitě místo i v dalších etapách projektovaného sanačního využití CHP. Zvláštní zřetel je třeba mobilizačním procesům TK věnovat v situacích, kdy:

- se používají vysoké koncentrace komplexačních činidel,
- se v blízkosti sanované oblasti nachází jímací území nebo jiné zdroje pitné vody, které mohou být migrací TK ohrožené
- je pravděpodobnost existence preferenčních cest šíření podzemních vod z místa aplikace CHP

V tomto kontextu je vhodné zmínit fakt, že během pilotních zkoušek se osvědčilo kombinování CHP s klasickými sanačními technologiemi. Jde především o již zmíněný venting s funkcí řízeného odvodu plynů (včetně par kontaminujících látek) z kolektoru, ale také o využití sanačního čerpání jako nejefektivnějšího způsobu odstraňování zmobilizované reziduální NAPL. Obě technologie mohou být také spojeny do jednoho systému odvodu směsi plynné a kapalně fáze z kolektoru s následnou separací a čištěním. Sanačním čerpáním lze v kolektorech s průlinovou propustností současně udržovat reaktivní zónu v hydraulicky vymezené depresi tak, aby riziko migrace TK bylo minimální. Technologie musí být materiálově kompatibilní s roztoky H_2O_2 , jehož reziduální koncentrace se v čerpané vodě mohou vyskytnout.

4. Shrnutí a závěr

Sanační metody založené na koncepci in-situ degradace cílových polutantů představují jeden z nejrychleji se rozvíjejících oborů environmentálního inženýrství. Tato dizertační práce se věnuje problematickým aspektům jedné z oxidačních technologií, která jako zdroj hydroxylových radikálů v kontaminovaném horninovém prostředí využívá katalytického rozkladu peroxidu vodíku.

Byly identifikovány tři teoretické nedostatky této technologie: Nízká rychlost reakce produkovaných ROS s cílovými polutanty, vysoká rychlost ROS-neproduktivní spotřeby peroxidu vodíku a nedostatečná rychlost zpětné imobilizace toxických kovů mobilizovaných během aplikací peroxidu vodíku. Cílem dizertační práce bylo ověřit, zda uvedené aspekty této technologie hrají významnou úlohu i v praxi a eventuálně testovat způsoby, jak technologii in-situ aplikace peroxidu vodíku z tohoto hlediska optimalizovat. K tomuto účelu byly využity reálné kolektorové matrice z 5-ti lokalit, na nichž společnost Aquatest a.s. zvažovala ISCO s využitím peroxidu vodíku jako potenciální sanační metodu. Na lokalitách, kde byla na základě laboratorní etapy testů tato metoda vybrána, pokračoval výzkum i během terénních zkoušek a eventuálně i během provozního uplatnění metody.

Konkrétními cíli dizertační práce bylo ověření rychlosti degradace cílových polutantů, ověření stability peroxidu vodíku v závislosti na teplotě a dávce citronové kyseliny a ověření obsahu toxických kovů v testovaných maticích a v kolektoru. Výsledky realizovaných testů jsou shrnuty v následujících bodech:

Degradabilita cílových polutantů v ROS-produktivních reakčních systémech (CHP)

- Dostatečná rychlost odbourávání byla potvrzena pro toluen, chlorbenzen, CIE, krezoly a látky C₁₀-C₄₀. U těchto látek zároveň nebyly nalezeny toxické meziprodukty jako důsledek ataku jejich molekul hydroxylovým radikálem.
- Rozsáhlá, avšak marná experimentální snaha byla věnována potvrzení degradability tetrachlormethanu. Tento polutant je navzdory publikovaným studiím nutné pokládat za perzistentní v reakčním systému CHP. Jeho in-situ degradace reduktivními technologiemi je možná, avšak nikoliv optimální. Výjimku představuje reduktivně-radikálová degradace pomocí Cu-PDTC. Perzistentní v CHP systému jsou rovněž chloroform a fluorované uhlovodíky.

- Během terénních zkoušek bylo prakticky ověřeno, že aplikace peroxidu vodíku může být v kombinaci se sanačním čerpáním a ventingem využita k mobilizaci reziduálních DNAPL a LNAPL. Zde sice tato technologie opouští in-situ koncepci, zůstává ale účinným nástrojem dekontaminace horninového prostředí, vhodným i do zdrojových míst (ohnisek) kontaminačních mraků. Současně by mělo být zdůrazněno, že vzhledem k produkci velkých objemů kyslíku by technologie venting měla být povinnou součástí aplikace CHP, pokud cílovými polutanty jsou těkavé látky.

Stabilizace peroxidu vodíku

- Jako jednoznačně základní opatření pro stabilizaci peroxidu vodíku v horninovém prostředí bylo na základě provedených testů doporučeno udržování teploty kolektoru na co nejnižších hodnotách. Pro lokalitu Spolchemie Ústí nad Labem byla získána negativně exponenciální závislost $t_{1/2(H_2O_2)}$ na teplotě. Záměrný nárůst teploty má své místo pouze při zahajování aplikací v ohniscích kontaminačních mraků, kde se předpokládá přítomnost reziduální NAPL formy kontaminace nebo přítomnost viskózních frakcí uhlovodíků.
- Dávkování citronové kyseliny do reaktivních systémů zpomaluje spotřebu peroxidu vodíku a umožňuje tak jeho transport do větší vzdálenosti od místa aplikace. Nepublikovaná experimentální data naznačují existenci optimálního poměru CA:Fe, v sanační praxi však bude vzhledem k nehomogenitám v reaktivní zóně pravděpodobně nadále upřednostňováno nadoptimální dávkování citronové kyseliny ($1 - 10 \text{ g.l}^{-1}$) tak, aby během transportu horninovým prostředím nebyla kompletně spotřebována dříve, než peroxid vodíku. Pouze okrajový význam má potvrzení poznatků o produkci ROS v aerobním systému kolektorová matrice-CA (bez peroxidu vodíku, nepublikovaná data).
- Výsledky laboratorních testů z lokality Slovnaft Košice naznačují, že koncepce primárního zasáknutí samotné CA zhoršuje efektivitu degradace cílových polutantů. Tento výsledek přičítám znepřístupnění Fe pro oscilaci mezi oxidačními stavy 2+ a 3+ s tím, jak původně jednoduchý komplex Fe-CA vytváří polymerní struktury. Ustanovení kinetiky tohoto procesu bude vyžadovat schopnost analyticky rozlišit speciaci Fe mezi jednoduchou a polymerní strukturou. Z provedených testů je zřejmé, že produkty degradace CA nemají stabilizační účinky na peroxid vodíku. Nad rámec této práce byla jejich identifikace a testování jejich potenciální role v CHP.

- Poměrně slibným postupem, který však vyžaduje další výzkum, je náhrada CA jejími solemi. Tento systém si zachovává stabilizační funkci vůči H_2O_2 a současně nesnižuje tak výrazně pH. Jeho potenciál je tedy v omezení mobilizace toxických kovů.
- V laboratorním i terénním měřítu bylo ověřeno, že autochtonní formy Fe jsou dostatečným zdrojem pro katalytický rozklad peroxidu vodíku na všech testovaných lokalitách. Dávkování Fe(II) při pilotním testu v areálu Farmaku Olomouc bránilo efektivnímu šíření peroxidu od místa aplikace a vedlo k nárůstu teploty přes 50 °C – při dalších aplikacích od něj bylo upuštěno.

Mobilizace toxických kovů

- Na všech lokalitách byla zjištěna mobilizace toxických kovů během aplikace CHP. Maximální koncentrace byly stanoveny u zinku (až > 100 mg.l⁻¹), ostatní toxické kovy dosahovaly maximálně jednotek mg.l⁻¹.
- Na lokalitě Farmak Olomouc nebylo zaznamenáno šíření toxických kovů mimo oblast reaktivní zóny a potvrzen byl i pokles jejich koncentrací v čase 3 měsíce po aplikaci CHP. Na ostatních lokalitách byl pokles koncentrací toxických kovů pomalejší a jejich monitoring probíhá i při současných etapách provozních aplikací.
- S výjimkou wolframu na lokalitě Spolchemie Ústí nad Labem není zřejmý antropogenní původ detekovaných toxických kovů. V případě wolframu je toxicita dosud neznámá.
- Mobilizace toxických kovů musí být prozatím vnímána jako automatická komplikace při využití CHP. Personál zhotovitelských firem autorizovaný k sanačnímu inženýringu musí se znalostí místní hydrogeologické situace posoudit rizika šíření roztoků z reaktivní zóny preferenčními cestami, z nich plynoucí potenciál ohrožení podzemní vody a přijmout taková opatření, aby k šíření TK z reaktivní zóny nedošlo. Zpětná imobilizace TK byla potvrzena, ale další studium speciace jednotlivých TK při míchání podzemní vody z reaktivní a neovlivněné zóny by mělo tyto procesy blíže kvantifikovat.

Metoda ISCO s využitím katalytického rozkladu peroxidu vodíku představuje funkční sanační alternativu. Během projektové přípravy je ale nutné ověřit, zda se na lokalitě nevyskytují kontraindikace pro použití této metody. Efektivita vlastní provozní aplikace je potom dána především kvalitou monitoringu a jeho propojením s řízením dávkování. Na většině lokalit je žádoucí kombinace této metody s ventingem a případně sanačním čerpáním.

Příloha 1: Širší okolí aplikace CHP – Farmak Olomouc



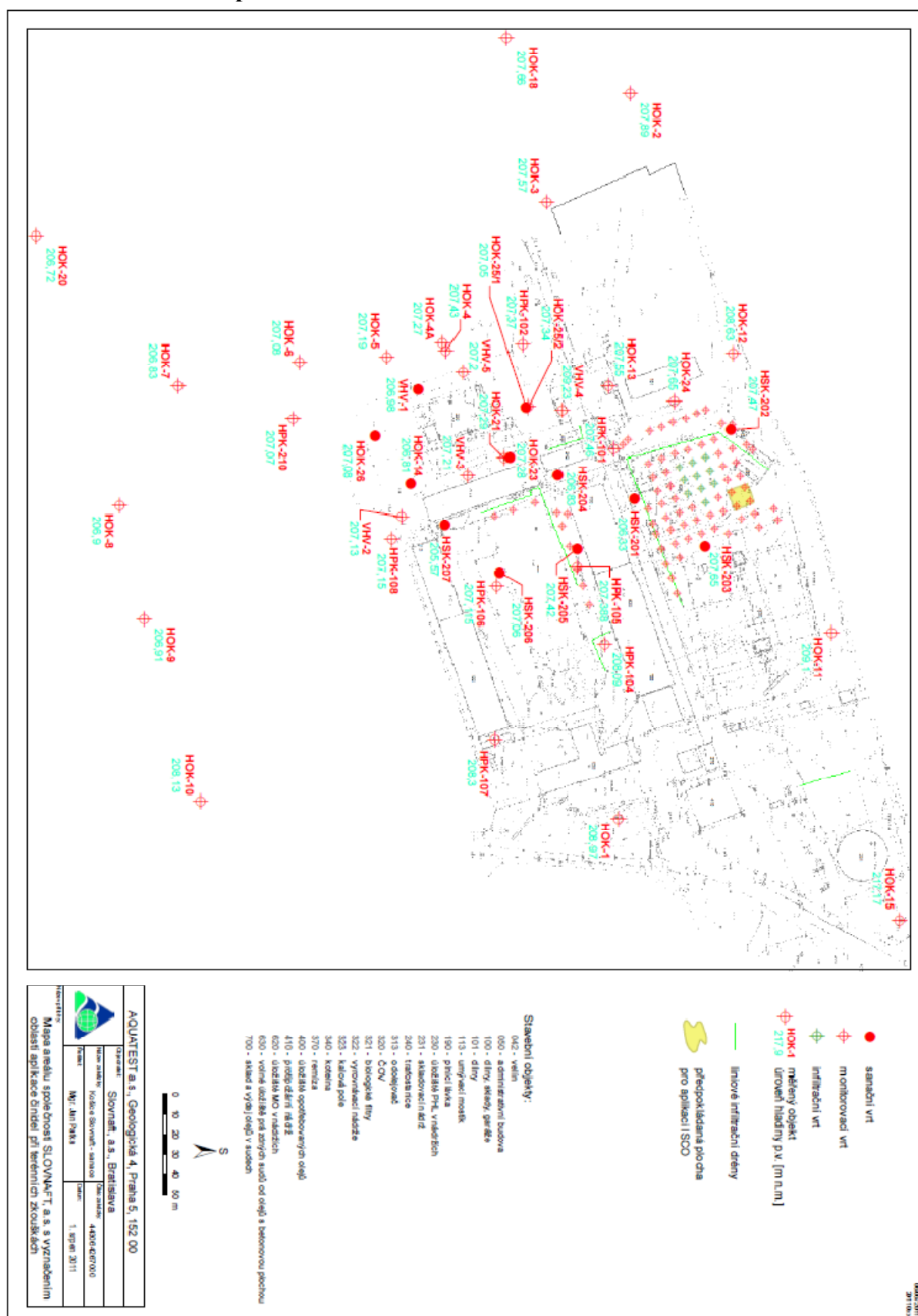
Vysvětlivky:

- | | | | |
|-------------------|---|---|----------------------------|
| SM-9
♦ | stávající hydrogeologický objekt | — | hranice areálu společnosti |
| MNV-1
♦ | objekt pro odběr vzorků zeminy pro laboratorní zkoušky oxidačních činidel | — | podzemní těsnicí stěna |

Příloha 2: Širší okolí aplikace CHP – Spolchemie Ústí nad Labem



Příloha 3: Širší okolí aplikace CHP – Slovnaft Košice



Seznam publikací v průběhu doktorského studia:

- [1] Laboratorní srovnání oxidačních účinků peroxidu, persulfátu a manganistanu, Sborník konference Inovativní in situ sanační technologie (2007), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-26-5
- [2] Laboratorní aplikace oxidačních činidel na vzorky podzemní vody s obsahem chlorovaných uhlovodíků, Sborník konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi (2008), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-37-1
- [3] ISCO – Feasibility of multiple contaminant oxidation – comparative laboratory study of five different oxidation reagents, Sborník konference ECOR 5 (2008), Redox Technologies, Inc.
- [4] Pilotní aplikace Fentonova činidla v prostředí se směsnou kontaminací, Sborník konference Sanační technologie XII (2009), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-44-9
- [5] Pilotní aplikace modifikovaného Fentonova činidla na lokalitě Spolchemie Ústí nad Labem, Sborník konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi III (2010), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-53-1
- [6] Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in situ (2006).
První aktualizace (2010). MŽP, 2010.
http://www.mzp.cz/cz/metodiky_ekologicke_zateze
- [7] Citric acid function and behavior in modified Fenton reagent in-situ applications, Sborník konference PAOT (2011), Redox Technologies, Inc.
- [8] Kritické zamyšlení nad sanačním využitím modifikovaného Fentonova činidla, Sborník konference Sanační technologie XV (2012), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-53-1

Kapitola v knize:

1. Černík M. a kol., Chemicky podporované *in situ* sanační technologie, Vydavatelství VŠCHT Praha 2010, 76-94, ISBN 978-80-7080-767-5.

Seznam literatury

1. Aisen, Philip, Caroline Enns, a Marianne Wessling-Resnick. 2001. „Chemistry and biology of eukaryotic iron metabolism“. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 33 (10): 940–959. doi:10.1016/S1357-2725(01)00063-2.
2. Allègre, Claude, Gérard Manhès, a Éric Lewin. 2001. „Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics“. *Earth and Planetary Science Letters* 185 (1-2) (únor 15): 49–69. doi:10.1016/S0012-821X(00)00359-9.
3. Alsheyab, Mohammad, Jia-Qian Jiang, a Cécile Stanford. 2009. „On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review“. *Journal of Environmental Management* 90 (3) (březen): 1350–1356. doi:10.1016/j.jenvman.2008.10.001.
4. Anipsitakis, George P., a Dionysios D. Dionysiou. 2004. „Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants“. *Environmental Science & Technology* 38 (13): 3705–3712. doi:10.1021/es035121o.
5. Arienzo, M. 2000. „Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene in water and soil slurry utilizing a calcium peroxide compound“. *Chemosphere* 40 (4): 331–337. doi:10.1016/S0045-6535(99)00212-X.
6. Atkinson, Roger. 2007. „Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review“. *Atmospheric Environment* 41, Supplement (0): 200–240. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.068.
7. Bennedsen, Lars R. 2011. „Activated peroxygens for remediation of contaminated soil and groundwater“.
8. Bennedsen, Lars R., Anne Krischker, Torben H. Jørgensen, a Erik G. Søgaard. 2011. „Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton’s reagent using different chelating agents“. *Journal of Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.068.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411013082>.
9. Bennedsen, Lars R., Jens Muff, a Erik G. Søgaard. 2012. „Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate“. *Chemosphere* 86 (11) (březen): 1092–1097. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.12.011.
10. Bezdekova, Kamila, a Michal Vesely. 2002. „Vliv adsorpce polutantů na rychlost jejich fotokatalytické degradace“. *Chemické listy* 96 (10): 792–799.
11. Bielski, B. H. J., D. E. Cabelli, R. L. Arudi, a A. B. Ross. 1985. „Reactivity of HO₂/O₂[–] radicals in aqueous solution“. *Journal of physical and chemical reference data* 14 (4): 1041–1100.
12. Brown, R.A.Brown. 2003. „In situ chemical oxidation: Performance, practise and pitfalls.“ AFCEE Technology transfer workshop.
13. Burbano, Arturo A., Dionysios D. Dionysiou, Makram T. Suidan, a Teri L. Richardson. 2005. „Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent“. *Water Research* 39 (1) (leden): 107–118. doi:10.1016/j.watres.2004.09.008.
14. Buxton, G. V., C. L. Greenstock, W. P. Helman, a A. B. Ross. 1988. „Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O–) in aqueous solution“. *Journal of physical and chemical reference data* 17 (2): 513–886.
15. Ciotti, C., Ciotti C. 2010. „Advanced oxidation processes (AOPs) as innovative technology for the remediation of contaminated sites“. <http://dspace.uniroma2.it/dspace/handle/2108/626>.

-
16. Claire, M. W., D. C. Catling, a K. J. Zahnle. 2006. „Biogeochemical Modelling of the Rise in Atmospheric Oxygen“. *Geobiology* 4 (4) (prosinec 1): 239–269. doi:10.1111/j.1472-4669.2006.00084.x.
 17. Cornell, R. M., a Udo Schwertmann. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*. John Wiley & Sons.
 18. Criddle, C. S., J. T. DeWitt, D. Grbić-Galić, a P. L. McCarty. 1990. „Transformation of Carbon Tetrachloride by *Pseudomonas* Sp. Strain KC Under Denitrification Conditions.“ *Applied and Environmental Microbiology* 56 (11) (leden 11): 3240–3246.
 19. Crimi, Michelle L., a Jesse Taylor. 2007. „Experimental Evaluation of Catalyzed Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate for Destruction of BTEX Contaminants“. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 16 (1): 29–45. doi:10.1080/15320380601077792.
 20. Criquet, J, P. Nebout, a N. Karpel Vel Leitner. 2010. „Enhancement of carboxylic acid degradation with sulfate radical generated by persulfate activation“. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research* 61 (5): 1221–1226. doi:10.2166/wst.2010.008.
 21. Černík M. a kol. 2010. *Chemický podporované in situ sanační technologie*. Vydavatelství VŠCHT Praha.
 22. ČR, MŽP. 2012. „Staré ekologické zátěže, resp. kontaminovaná místa“. http://www.mzp.cz/cz/stare_ekologicke_zateze.
 23. Do, Si-Hyun, Yong-Jae Kwon, a Sung-Ho Kong. 2010. „Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand“. *Journal of Hazardous Materials* 182 (1–3) (říjen 15): 933–936. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.068.
 24. Dowideit, Peter, a Clemens von Sonntag. 1998. „Reaction of Ozone with Ethene and Its Methyl- and Chlorine-Substituted Derivatives in Aqueous Solution“. *Environ. Sci. Technol.* 32 (8): 1112–1119. doi:10.1021/es971044j.
 25. Dybas, Michael J., David W. Hyndman, Robert Heine, James Tiedje, Katrina Linning, David Wiggert, Thomas Voice, Xianda Zhao, Leslie Dybas, a Craig S. Criddle. 2002. „Development, Operation, and Long-Term Performance of a Full-Scale Biocurtain Utilizing Bioaugmentation“. *Environmental Science & Technology* 36 (16) (srpen 1): 3635–3644. doi:10.1021/es0114557.
 26. Elsner Martin, a Hofstetter Thomas B. 2011. „Current Perspectives on the Mechanisms of Chlorohydrocarbon Degradation in Subsurface Environments: Insight from Kinetics, Product Formation, Probe Molecules, and Isotope Fractionation“. V *Aquatic Redox Chemistry*, 1071:407–439. ACS Symposium Series. American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2011-1071.ch019>.
 27. Engelmann, Mark D., Robert T. Bobier, Terrance Hiatt, a I. Francis Cheng. 2003. „Variability of the Fenton reaction characteristics of the EDTA, DTPA, and citrate complexes of iron“. *BioMetals* 16 (4): 519–527. doi:10.1023/A:1023480617038.
 28. Feitz, Andrew J., Sung Hee Joo, Jing Guan, Quan Sun, David L. Sedlak, a T. David Waite. 2005. „Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron“. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265 (1–3) (září 1): 88–94. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.01.038.
 29. FMC, FMC. 2006. „Klozur activated persulfate - selection guide“.
 30. Francis, A. J., a C. J. Dodge. 1993. „Influence of Complex Structure on the Biodegradation of Iron-Citrate Complexes“. *Applied and Environmental Microbiology* 59 (1) (leden 1): 109–113.
 31. Furman, Olha, Derek F. Laine, Alexander Blumenfeld, Amy L. Teel, Kenichi Shimizu, I. Francis Cheng, a Richard J. Watts. 2009. „Enhanced Reactivity of

-
- Superoxide in Water–Solid Matrices“. *Environ. Sci. Technol.* 43 (5): 1528–1533. doi:10.1021/es802505s.
32. Gabaldón, Toni. 2010. „Peroxisome diversity and evolution“. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 365 (1541) (březen 12): 765–773. doi:10.1098/rstb.2009.0240.
33. Gautier-Luneau, Isabelle, Claire Merle, Delphine Phanon, Colette Lebrun, Frédéric Biaso, Guy Serratrice, a Jean-Louis Pierre. 2005. „New Trends in the Chemistry of Iron(III) Citrate Complexes: Correlations Between X-ray Structures and Solution Species Probed by Electrospray Mass Spectrometry and Kinetics of Iron Uptake from Citrate by Iron Chelators“. *Chemistry – A European Journal* 11 (7): 2207–2219. doi:10.1002/chem.200401087.
34. Graedel, T. E., M. L. Mandich, a C. J. Weschler. 1986. „Kinetic Model Studies of Atmospheric Droplet Chemistry 2. Homogeneous Transition Metal Chemistry in Raindrops“. *Journal of Geophysical Research* 91 (D4): 5205–5221. doi:10.1029/JD091iD04p05205.
35. Graham, Nigel, Cheng-chun Jiang, Xiang-Zhong Li, Jia-Qian Jiang, a Jun Ma. 2004. „The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate“. *Chemosphere* 56 (10) (září): 949–956. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04.060.
36. Groves, John T. 2006. „High-valent iron in chemical and biological oxidations“. *Journal of Inorganic Biochemistry* 100 (4) (duben): 434–447. doi:10.1016/j.jinorgbio.2006.01.012.
37. von Gunten, Urs. 2003. „Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine“. *Water Research* 37 (7) (duben): 1469–1487. doi:10.1016/S0043-1354(02)00458-X.
38. Gutteridge, John M.C. 1991. „Hydroxyl radical formation from the auto-reduction of a ferric citrate complex“. *Free Radical Biology and Medicine* 11 (4): 401–406. doi:10.1016/0891-5849(91)90157-X.
39. Gutteridge, John M.C., a Barry Halliwell. 1989. „1 Iron toxicity and oxygen radicals“. *Baillière's Clinical Haematology* 2 (2) (duben): 195–256. doi:10.1016/S0950-3536(89)80017-4.
40. Halliwell, B, J M Gutteridge, a C E Cross. 1992. „Free radicals, antioxidants, and human disease: where are we now?“ *The Journal of laboratory and clinical medicine* 119 (6) (červen): 598–620.
41. Halliwell, Barry. 2006. „Reactive Species and Antioxidants. Redox Biology Is a Fundamental Theme of Aerobic Life“. *Plant Physiology* 141 (2) (leden 6): 312–322. doi:10.1104/pp.106.077073.
42. Hermanek, Martin, Radek Zboril, Ivo Medrik, Jiri Pechousek, a Cenek Gregor. 2007. „Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles“. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (35): 10929–10936. doi:10.1021/ja072918x.
43. Höbel, Bernd, a Clemens von Sonntag. 1998. „OH-Radical induced degradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution: a pulse radiolysis study“. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (3): 509–514. doi:10.1039/a708167g.
44. Hoekstra, Eddo J. 2003. „Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment“. *Chemosphere* 52 (2): 355–369. doi:10.1016/S0045-6535(03)00213-3.
45. Hoigné, J, H Bader, W.R Haag, a J Staehelin. 1985. „Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals“. *Water Research* 19 (8): 993–1004. doi:10.1016/0043-1354(85)90368-9.

-
46. Howsawkung, Jimmy, Amy L. Teel, Thomas F. Hess, Ronald L. Crawford, a Richard J. Watts. 2010. „Simultaneous abiotic reduction–biotic oxidation in a microbial-MnO₂-catalyzed Fenton-like system“. *Science of The Total Environment* 409 (2) (prosinec 15): 439–445. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.10.009.
47. <http://kinetics.nist.gov/solution/>. „NIST solution kinetics database on the web“.
48. Huang, Hsu-Hui, Ming-Chun Lu, a Jong-Nan Chen. 2001. „Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides“. *Water Research* 35 (9) (červen): 2291–2299. doi:10.1016/S0043-1354(00)00496-6.
49. Huling, Scott G, Robert G Arnold, Raymond A Sierka, a Matthew R Miller. 2001. „Influence of Peat on Fenton Oxidation“. *Water Research* 35 (7) (květen): 1687–1694. doi:10.1016/S0043-1354(00)00443-7.
50. Huling, Scott G., Sangchul Hwang, Dennis Fine, a Saebom Ko. 2011. „Fenton-like initiation of a toluene transformation mechanism“. *Water Research* 45 (16): 5334–5342. doi:10.1016/j.watres.2011.08.001.
51. Huling, Scott G., a Bruce E. Pivetz. 2006. *In-Situ Chemical Oxidation*. <http://stinet.dtic.mil/oai/oai?&verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=AD A507297>.
52. Chai, X.-S, Q.X Hou, Q Luo, a J.Y Zhu. 2004. „Rapid determination of hydrogen peroxide in the wood pulp bleaching streams by a dual-wavelength spectroscopic method“. *Analytica Chimica Acta* 507 (2) (duben 8): 281–284. doi:10.1016/j.aca.2003.11.036.
53. Chen, Ruzhong, a Joseph J. Pignatello. 1997. „Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds“. *Environmental Science & Technology* 31 (8): 2399–2406. doi:10.1021/es9610646.
54. Isaksen, I. S. A., a S. B. Dalsøren. 2011. „Getting a Better Estimate of an Atmospheric Radical“. *Science* 331 (6013) (červenec 1): 38–39. doi:10.1126/science.1199773.
55. J.Q., Jiang. 2007. „Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation“. *Journal of Hazardous Materials* 146 (3): 617–623. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.075.
56. Jomova, Klaudia, a Marian Valko. 2011. „Advances in metal-induced oxidative stress and human disease“. *Toxicology* 283 (2-3) (květen 10): 65–87. doi:10.1016/j.tox.2011.03.001.
57. Kakosová et al., Kakosová, (první) Hrabák, Černík, a Kvapil. 2010. „Laboratorní testy mobilizace kovů v systémech voda-zemina-modifikované Fentonovo činidlo“. V *Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi III*. Roč. 3. Beroun: Ekomonitor Chrudim.
58. Kavitha, V., a K. Palanivelu. 2005. „Destruction of cresols by Fenton oxidation process“. *Water Research* 39 (13) (srpen): 3062–3072. doi:10.1016/j.watres.2005.05.011.
59. Keenan, Christina R., a David L. Sedlak. 2008a. „Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen“. *Environmental Science & Technology* 42 (4): 1262–1267. doi:10.1021/es7025664.
60. Keenan, Christina R., a David L. Sedlak. 2008b. „Ligand-Enhanced Reactive Oxidant Generation by Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen“. *Environmental science & technology* 42 (18) (září 15): 6936–6941.
61. Killian, Paul F., Clifford J. Bruell, Chenju Liang, a Michael C. Marley. 2007. „Iron (II) Activated Persulfate Oxidation of MGP Contaminated Soil“. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 16 (6): 523–537. doi:10.1080/15320380701623206.

-
62. Koester, R., a K.- Asmus. 1971. *REACTION OF CHLORINATED ETHYLENES WITH HYDRATED ELECTRONS AND OH-RADICALS IN AQUEOUS SOLUTION*.
63. Kolář, Michal. 2008. „Degradation of organic pollutants employing various photocatalytic systems“. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00731166>.
64. Kong, Sung-Ho, Richard J. Watts, a Jin-Ho Choi. 1998. „Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide“. *Chemosphere* 37 (8) (říjen): 1473–1482. doi:10.1016/S0045-6535(98)00137-4.
65. Königsberger, Lan-Chi, Erich Königsberger, Peter M May, a Glenn T Hefter. 2000. „Complexation of iron(III) and iron(II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma“. *Journal of Inorganic Biochemistry* 78 (3) (únor 29): 175–184. doi:10.1016/S0162-0134(99)00222-6.
66. Koppová, Koppová Hana. 2009. „Studie technické proveditelnosti - závěrečná zpráva“. sdružení „Sanace Farmaku Olomouc“.
67. Kostka, Joel E., Eberhard Haeefe, Ralf Viehweger, a J. W. Stucki. 1999. „Respiration and Dissolution of Iron(III)-Containing Clay Minerals by Bacteria“. *Environmental Science & Technology* 33 (18): 3127–3133. doi:10.1021/es990021x.
68. Koutsospyros, A., W. Braida, C. Christodoulatos, D. Dermatas, a N. Strigul. 2006. „A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny“. *Journal of Hazardous Materials* 136 (1) (srpen 10): 1–19. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.007.
69. Kraemer, Stephan M. 2004. „Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores“. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* 66 (březen 1): 3–18. doi:10.1007/s00027-003-0690-5.
70. Kump, Lee R. 2008. „The rise of atmospheric oxygen“. *Nature* 451 (7176) (leden 17): 277–278. doi:10.1038/nature06587.
71. Kwan, Wai P., a Bettina M. Voelker. 2002. „Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite“. *Environ. Sci. Technol.* 36 (7): 1467–1476. doi:10.1021/es011109p.
72. Lee, Changha, a David L. Sedlak. 2009. „A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)–phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values“. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 311 (1–2) (září 15): 1–6. doi:10.1016/j.molcata.2009.07.001.
73. Lesser, Michael P. 2011. „Oxidative Stress in Tropical Marine Ecosystems“. V *Oxidative Stress in Aquatic Ecosystems*, ed. Doris Abele, José Pablo Vázquez-Medina, a Tania Zenteno-Savín, 7–19. John Wiley & Sons, Ltd. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781444345988.ch1/summary>.
74. Li, C., X.Z. Li, a N. Graham. 2005. „A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate“. *Chemosphere* 61 (4) (říjen): 537–543. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.027.
75. Liang, Chenju, Clifford J Bruell, Michael C Marley, a Kenneth L Sperry. 2004a. „Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion“. *Chemosphere* 55 (9) (červen): 1225–1233. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.01.030.
76. Liang, Chenju, Clifford J. Bruell, Michael C. Marley, a Kenneth L. Sperry. 2004b. „Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple“. *Chemosphere* 55 (9) (červen): 1213–1223. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.01.029.
77. Liang, Chenju, Zih-Sin Wang, a Nihar Mohanty. 2006. „Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C“. *Science of The Total Environment* 370 (2–3) (listopad 1): 271–277. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.028.

-
78. Lin, Yao-Tung, Chih-Huang Weng, a Fang-Ying Chen. 2008. „Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron“. *Separation and Purification Technology* 64 (1) (listopad 20): 26–30. doi:10.1016/j.seppur.2008.08.012.
79. Lu, Ming-Chun, Jong-Nan Chen, a Hsu-Hui Huang. 2002. „Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide“. *Chemosphere* 46 (1) (leden): 131–136. doi:10.1016/S0045-6535(01)00076-5.
80. Lukeš, Lukeš P. 2001. .
81. Mácová, Zuzana, Karel Bouzek, Ján Híveš, Virender K. Sharma, Raymond J. Terryn, a J. Clayton Baum. 2009. „Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI)“. *Electrochimica Acta* 54 (10) (duben 1): 2673–2683. doi:10.1016/j.electacta.2008.11.034.
82. Machala, Libor, Radek Zboril, Virender K. Sharma, Jan Filip, Dalibor Jancik, a Zoltan Homonnay. 2009. „Transformation of Solid Potassium Ferrate(VI) (K₂FeO₄): Mechanism and Kinetic Effect of Air Humidity“. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2009 (8): 1060–1067. doi:10.1002/ejic.200801068.
83. Martins, Ayrton F., Carla da S. Frank, a Marcelo L. Wilde. 2007. „Treatment of a Trifluraline Effluent by Means of Oxidation-Coagulation with Fe(VI) and Combined Fenton Processes“. *CLEAN – Soil, Air, Water* 35 (1): 88–99. doi:10.1002/clen.200600017.
84. Matějů V. a kol., Matějů V. a kol. 2006. *Kompendium sanačnických technologií*. Ekomonitor Chrudim.
85. Matheson, Leah J., a Paul G. Tratnyek. 1994. „Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal“. *Environ. Sci. Technol.* 28 (12): 2045–2053. doi:10.1021/es00061a012.
86. Melson, William G., a George Switzer. 1966. „Plagioclase-spinel-graphite xenoliths in metallic iron-bearing basalts, Disko Island, Greenland“. *The American mineralogist* 51 (5-6) (květen): 664–676.
87. Mertens, Ralf, Clemens von Sonntag, Johan Lind, a Gabor Merenyi. 1994. „A Kinetic Study of the Hydrolysis of Phosgene in Aqueous Solution by Pulse Radiolysis“. *Angewandte Chemie International Edition in English* 33 (12): 1259–1261. doi:10.1002/anie.199412591.
88. Mikutta, R., M. Kleber, K. Kaiser, a R. Jahn. 2005. „Review“. *Soil Science Society of America Journal* 69 (1): 120. doi:10.2136/sssaj2005.0120.
89. Miller, W.P., L.W. Zelazny, a D.C. Martens. 1986. „Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids“. *Geoderma* 37 (1) (únor): 1–13. doi:10.1016/0016-7061(86)90039-X.
90. Millioli, Valéria S., Denize D. C. Freire, a Magali C. Cammarota. 2003. „Petroleum oxidation using Fenton’s reagent over beach sand following a spill“. *Journal of Hazardous Materials* 103 (1-2) (říjen 1): 79–91. doi:10.1016/S0304-3894(03)00223-1.
91. Monahan, Mary Jo, Amy L. Teel, a Richard J. Watts. 2005. „Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton’s reagent“. *Water Research* 39 (13) (srpen): 2955–2963. doi:10.1016/j.watres.2005.04.064.
92. Moon, Byung-Hyun, Young-Bae Park, a Kyung-Hun Park. 2011. „Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron“. *Desalination* 268 (1–3) (březen 1): 249–252. doi:10.1016/j.desal.2010.10.036.
93. Mueller, Nicole, Jürgen Braun, Johannes Bruns, Miroslav Černík, Peter Rissing, David Rickerby, a Bernd Nowack. 2012. „Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe“. *Environmental Science and Pollution Research* 19 (2): 550–558. doi:10.1007/s11356-011-0576-3.
94. MŽP ČR, MŽP ČR. 2010. „Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in situ (2006). První aktualizace (2010).“

-
95. Ndjou'ou, Anne-Clarisse, a Daniel Cassidy. 2006. „Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil“. *Chemosphere* 65 (9) (listopad): 1610–1615. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.036.
96. Nikolay, Strigul. 2010. „Does speciation matter for tungsten ecotoxicology?“ *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 (6) (září): 1099–1113. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.05.005.
97. Oh, Seok-Young, Seung-Gu Kang, a Pei C. Chiu. 2010. „Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron“. *Science of The Total Environment* 408 (16) (červenec 15): 3464–3468. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.032.
98. Di Palma, L., a R. Mecozi. 2007. „Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents“. *Journal of Hazardous Materials* 147 (3) (srpen 25): 768–775. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.072.
99. Penny, Christian, Stephane Vuilleumier, a Francoise Bringel. 2010. „Microbial degradation of tetrachloromethane: mechanisms and perspectives for bioremediation“. *Fems Microbiology Ecology* 74 (2) (listopad): 257–275. doi:10.1111/j.1574-6941.2010.00935.x.
100. Petigara, Bhakti R., Neil V. Blough, a Alice C. Mignerey. 2002. „Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils“. *Environmental Science & Technology* 36 (4): 639–645. doi:10.1021/es001726y.
101. Petrov, V. D., a F. Van Breusegem. 2012. „Hydrogen peroxide--a central hub for information flow in plant cells“. *AoB Plants* 2012 (0) (duben 18): pls014–pls014. doi:10.1093/aobpla/pls014.
102. Phillips, D. H., D. B. Watson, Y. Roh, a B. Gu. 2003. „Mineralogical Characteristics and Transformations during Long-Term Operation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier“. *Journal of Environment Quality* 32 (6): 2033. doi:10.2134/jeq2003.2033.
103. Pierre, J L, a I Gautier-Luneau. 2000. „Iron and citric acid: a fuzzy chemistry of ubiquitous biological relevance“. *Biometals: An International Journal on the Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry, and Medicine* 13 (1) (březen): 91–96.
104. Pignatello, Joseph J., Esther Oliveros, a Allison MacKay. 2006. „Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry“. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (1) (leden): 1–84. doi:10.1080/10643380500326564.
105. Pitter, Pitter. 1999. *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT Praha.
106. Prucek, Robert, Martin Heřmánek, a Radek Zbořil. 2009. „An effect of iron(III) oxides crystallinity on their catalytic efficiency and applicability in phenol degradation—A competition between homogeneous and heterogeneous catalysis“. *Applied Catalysis A: General* 366 (2) (září 25): 325–332. doi:10.1016/j.apcata.2009.07.019.
107. Quici, Quici N., Morgada M. E., Gettar R. T., Bolte M., a Litter M. I. 2007. „Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂“. *Applied Catalysis. B, Environmental* 71 (3/4): 8.. doi:10.1016/j.apcatb.2006.09.001.
108. Ravishankara, A.R. 2003. „OZONE | Photochemistry of Ozone“. V *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, 1642–1649. Oxford: Academic Press. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227090800292X>.
109. Roberts, Julian L., a Donald T. Sawyer. 1981. „Facile degradation by superoxide ion of carbon tetrachloride, chloroform, methylene chloride, and p,p'-DDT

-
- in aprotic media". *Journal of the American Chemical Society* 103 (3): 712–714. doi:10.1021/ja00393a057.
110. Sander R. 1999. „Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry". <http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST405/Lei%20de%20Henry.pdf>.
111. Saran, Manfred, Ingrid Beck-Speier, Barbara Fellerhoff, a Georg Bauer. 1999. „Phagocytic killing of microorganisms by radical processes: consequences of the reaction of hydroxyl radicals with chloride yielding chlorine atoms". *Free Radical Biology and Medicine* 26 (3–4): 482–490. doi:10.1016/S0891-5849(98)00187-7.
112. Sedlak, DL, a Aw Andren. 1991. „Oxidation of Chlorobenzene with Fenton Reagent". *Environmental Science & Technology* 25 (4) (duben): 777–782. doi:10.1021/es00016a024.
113. Seol, Yongkoo, a Iraj Javandel. 2008. „Citric acid-modified Fenton's reaction for the oxidation of chlorinated ethylenes in soil solution systems". *Chemosphere* 72 (4) (červen): 537–542. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.03.052.
114. Shahwan, T., S. Abu Sirriah, M. Nairat, E. Boyacı, A.E. Eroğlu, T.B. Scott, a K.R. Hallam. 2011. „Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes". *Chemical Engineering Journal* 172 (1) (srpen 1): 258–266. doi:10.1016/j.cej.2011.05.103.
115. Sharma, Virender K. 2002. „Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant". *Advances in Environmental Research* 6 (2) (březen): 143–156. doi:10.1016/S1093-0191(01)00119-8.
116. Sharma, Virender K. 2008. *Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment*. American Chemical Society.
117. Sharma, Virender K., George W. Luther III, a Frank J. Millero. 2011. „Mechanisms of oxidation of organosulfur compounds by ferrate(VI)". *Chemosphere* 82 (8): 1083–1089. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.053.
118. Shen, Xun, Jingdong Tian, Jun Li, Xinyuan Li, a Yuling Chen. 1992. „Formation of the excited ferryl species following fenton reaction". *Free Radical Biology and Medicine* 13 (5) (listopad): 585–592. doi:10.1016/0891-5849(92)90152-7.
119. Schmidt, Jeremy T., Mushtaque Ahmad, Amy L. Teel, a Richard J. Watts. 2011. „Hydrogen peroxide stabilization in one-dimensional flow columns". *Journal of Contaminant Hydrology* 126 (1-2) (září 25): 1–7. doi:10.1016/j.jconhyd.2011.05.008.
120. Schröder, P., M. Matucha, S.T. Forczek, H. Uhlířová, K. Fuksová, a J. Albrechtová. 2003. „Uptake, translocation and fate of trichloroacetic acid in a Norway spruce/soil system". *Chemosphere* 52 (2): 437–442. doi:10.1016/S0045-6535(03)00208-X.
121. Siegrist, Robert L., Michelle Crimi, a Thomas J. Simpkin. 2011. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. 1st Edition. Springer.
122. Silva, Andre M. N., XiaoLe Kong, Mark C. Parkin, Richard Cammack, a Robert C. Hider. 2009. „Iron(III) Citrate Speciation in Aqueous Solution". *Dalton Transactions* (40) (říjen 7): 8616–8625. doi:10.1039/B910970F.
123. Skurlatov, Yuri I., Richard G. Zepp, a George L. Baughman. 1983. „Photolysis rates of (2,4,5-trichlorophenoxy)acetic acid and 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid in natural waters". *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 31 (5) (září 1): 1065–1071. doi:10.1021/jf00119a036.
124. Smith, Brant A., Amy L. Teel, a Richard J. Watts. 2004. „Identification of the Reactive Oxygen Species Responsible for Carbon Tetrachloride Degradation in Modified Fenton's Systems". *Environ. Sci. Technol.* 38 (20): 5465–5469. doi:10.1021/es0352754.

-
125. ———. 2006. „Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent“. *Journal of Contaminant Hydrology* 85 (3-4) (květen 30): 229–246. doi:10.1016/j.jconhyd.2006.02.002.
126. Sonntag, Clemens. 2006. *Free-radical-induced DNA Damage and Its Repair: a Chemical Perspective*. Springer.
127. Strigul, Nikolay, Agamemnon Koutsospyros, a Christos Christodoulatos. 2010. „Tungsten speciation and toxicity: Acute toxicity of mono- and poly-tungstates to fish“. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 (2): 164–171. doi:10.1016/j.ecoenv.2009.08.016.
128. Sun, Yunfu., a Joseph J. Pignatello. 1992. „Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH“. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40 (2): 322–327. doi:10.1021/jf00014a031.
129. Tai, Chao, a Guibin Jiang. 2005. „Dechlorination and destruction of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol using hydrogen peroxide as the oxidant catalyzed by molybdate ions under basic condition“. *Chemosphere* 59 (3) (duben): 321–326. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.10.024.
130. Teel, Amy L., Dennis D. Finn, Jeremy T. Schmidt, Lynn M. Cutler, a Richard J. Watts. 2007. „Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide“. *Journal of environmental engineering* 133 (8): 853–858.
131. Teel, Amy L., a Richard J. Watts. 2002. „Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent“. *Journal of Hazardous Materials* 94 (2) (říjen 4): 179–189. doi:10.1016/S0304-3894(02)00068-7.
132. Tomiyasu, Hiroshi, Hiroshi Fukutomi, a Gilbert Gordon. 1985. „Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution“. *Inorg. Chem.* 24 (19): 2962–2966. doi:10.1021/ic00213a018.
133. Tratnyek, Paul G., a Richard L. Johnson. 2006. „Nanotechnologies for environmental cleanup“. *Nano Today* 1 (2) (květen): 44–48. doi:10.1016/S1748-0132(06)70048-2.
134. Truran Jr., J.W., a A. Heger. 2003. „1.01 - Origin of the Elements“. V *Treatise on Geochemistry*, ed. Editors-in-Chief: Heinrich D. Holland, 1–15. Oxford: Pergamon. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080437516010598>.
135. TSITONAKI, AIKATERINI, BENJAMIN PETRI, MICHELLE CRIMI, HANS MOSBÆK, ROBERT L. SIEGRIST, a POUL L. BJERG. 2010. „In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review“. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40 (1): 55–91. doi:10.1080/10643380802039303.
136. Valentine, R. L., a H. C. A. Wang. 1998. „Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide“. *Journal of environmental engineering* 124 (1): 31–38.
137. Vejražka, M. 2004. „Signální funkce volných radikálů“. *Vesmír*.
138. Villa, Ricardo D., Alam G. Trovó, a Raquel F. Pupo Nogueira. 2008. „Environmental implications of soil remediation using the Fenton process“. *Chemosphere* 71 (1) (březen): 43–50. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.10.043.
139. Vione, Davide, Fabrizio Merlo, Valter Maurino, a Claudio Minero. 2004. „Effect of humic acids on the Fenton degradation of phenol“. *Environmental Chemistry Letters* 2 (3): 129–133. doi:10.1007/s10311-004-0086-3.
140. Waldemer, Rachel H., Paul G. Tratnyek, Richard L. Johnson, a James T. Nurmi. 2006. „Oxidation of Chlorinated Ethenes by Heat-Activated Persulfate: Kinetics and Products“. *Environ. Sci. Technol.* 41 (3): 1010–1015. doi:10.1021/es062237m.

-
141. Wang, Wei, Minghua Zhou, Qiong Mao, Junjie Yue, a Xu Wang. 2010. „Novel NaY zeolite-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst“. *Catalysis Communications* 11 (11): 937–941. doi:10.1016/j.catcom.2010.04.004.
142. Watts, Richard J, Dennis D Finn, Lynn M Cutler, Jeremy T Schmidt, a Amy L Teel. 2007. „Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids“. *Journal of contaminant hydrology* 91 (3-4) (květen 14): 312–326. doi:10.1016/j.jconhyd.2006.11.004.
143. Watts, Richard J, Judith Sarasa, Frank J Loge, a Amy L Teel. 2005. „Oxidative and Reductive Pathways in Manganese-Catalyzed Fenton’s Reactions“. *Journal of Environmental Engineering* 131 (1) (leden 1): 158–164. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:1(158).
144. Watts, Richard J., Brett C. Bottenberg, Thomas F. Hess, Mark D. Jensen, a Amy L. Teel. 1999. „Role of Reductants in the Enhanced Desorption and Transformation of Chloroaliphatic Compounds by Modified Fenton’s Reactions“. *Environ. Sci. Technol.* 33 (19): 3432–3437. doi:10.1021/es990054c.
145. Watts, Richard J., a Samuel E. Dilly. 1996. „Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils“. *Journal of Hazardous Materials* 51 (1-3) (listopad): 209–224. doi:10.1016/S0304-3894(96)01827-4.
146. Watts, Richard J., Jimmy Howsawkung, a Amy L. Teel. 2005. „Destruction of a Carbon Tetrachloride Dense Nonaqueous Phase Liquid by Modified Fenton’s Reagent“. *Journal of Environmental Engineering* 131 (7): 1114–1119. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:7(1114).
147. Watts, Richard J., a Amy L. Teel. 2005. „Chemistry of Modified Fenton’s Reagent (Catalyzed Propagations–CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation“. *Journal of Environmental Engineering* 131 (4) (duben): 612–622. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:4(612).
148. Xiong, Jin, a Carl E. Bauer. 2002. „Complex Evolution of Photosynthesis“. *Annual Review of Plant Biology* 53 (1): 503–521. doi:10.1146/annurev.arplant.53.100301.135212.
149. Zeien, Zeien H. 1995. *Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden*. Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität, Bonn.
150. Zepp, Richard G., Bruce C. Faust, a Juerg Hoigne. 1992. „Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction“. *Environmental Science & Technology* 26 (2): 313–319. doi:10.1021/es00026a011.